Mesomere Schwefel- bzw. Selen-Kohlenstoff- Sauerstoff-Radikale

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

1962

vorgelegt von

HARTMUT B. STEGMANN
aus Weißenfels/Saale

1962

7437

Mesomere Schwefel - bzw. Selen - Kohlenstoff - Sauerstoff - Radikale

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

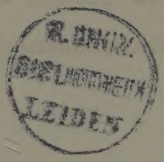
zu Tübingen

vorgelegt von

Hartmut B. Stegmann

aus Weißenfels/Saale

1963



Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 1962

Dekan : Professor Dr. K. G. Grell

I. Berichterstatter: Professor Dr. E. Müller

II. Berichterstatter: Professor Dr. Dr. h.c. W. Hückel

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von

Herrn Professor Dr. E u g e n M ü l l e r

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, sowie für sein stetes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsübersicht

Seite

Theoretischer Teil

I. Einleitung und Problemstellung 10

II. Ausgangsphenole 14

a) 4-(Alkyl-,Aryl- und Acylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenole einschließlich der entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone 15

1. Thioäther
4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-tert.-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-n-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-(p-Dimethylamino-phenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol 19

2. Sulfoxyde, Thiosulfonsäureester
4-Methansulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-Benzolsulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenol
[1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-benzol-thiosulfonsäure-(4)]-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-ester 21

3. Sulfone
4-Methansulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-Benzolsulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol 23

4. Versuche zur Herstellung von Sulfiniminen 25

Seite

5. Thiolester 28
[1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-essigsäurethiolester 28

b) Alkyl- bzw. Aryl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenide
Methyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid
tert.-Butyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid
Isopropyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid
Phenyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid 28

c) 4-Alkenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol- und Derivate
4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-(ß-Phenyl-äthylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-(ß-Deutero-ß-phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-(ß-Phenyl-äthylensulfoxydo)- und 4-(ß-Deutero-ß-Phenyl-äthylensulfoxydo)-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-(ß-Phenyl-äthylensulfonyl)-2,6-di-tert.-butyl-phenol 30

III. Aroxyle

a) Darstellung 33

b) EPR-Spektren und ihre Auswertung 36

1. Dissoziationsgleichgewichte 36

2. Radikalmesomerie 40

α) Einfache Konjugation einschließlich Hyperkonjugation 41

$\alpha\alpha_1$) Elektronenoctett am Schwefel 41

Seite

$\alpha\alpha_2$) Elektronendecett bzw. -dodecett am Schwefel 46

ß) Doppelradikale 50

γ) Der Kernspin am p-ständigen Schlüsselatom 54

δ) Ausweitung der Mesomerie auf einen zweiten konjugationsfähigen Rest 60

$\delta\delta_1$) Elektronenoctett am Schwefel 60

$\delta\delta_2$) Elektronendecett bzw. -dodecett am Schwefel ... 65

IV. Einfluß des p-ständigen Schlüsselatoms auf das Aroxylsystem 69

V. Zusammenfassung 72

E x p e r i m e n t e l l e r T e i l

I. Allgemeines 75

II. Ausgangsphenole 76

a) Alkyl-, Aryl-, und Acylthioäther 80

1. 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol 80

2. 4-tert.-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol 81

α) durch Umsetzung von II mit Isobutylen 81

β) durch Umsetzung von II mit tert.-Butylbromid 82

3. 4-n-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol
4-(p-Dimethylamino-phenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol 83

Seite

α) durch Umsetzung von III mit den entsprechenden Grignardverbindungen 83

ß) durch Umsetzung von III mit den entsprechenden Lithiumverbindungen 84

4. Sulfoxyde, Thiosulfonsäureester 87

5. Versuche zur Herstellung von Sulfiniminen 89

6. Sulfone 90

7. Thiolester 91

b) Alkyl- und Arylselenide 92

1. Methyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid
tert.-Butyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid
Isopropyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid 94

2. Phenyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid 96

c) 4-Alkenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenole und Derivate 98

1. 4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol 98

α) Durch Umsetzung von III mit Styrylmagnesiumbromid 98

ß) Durch Umsetzung von II mit Phenylacetylen 99

2. 4-(ß-Phenyl-äthylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol 99

α) Reaktionen mit UV-Licht 99

ß) Reaktionen mit Benzoylperoxyd . 100

3. 4-(ß-Deutero-ß-phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol 101

Seite

4. Sulfoxyde 103

5. Sulfone 104

III. Herstellung, EPR-Messung und Umsetzung der Aroxyle 106

1. Darstellung 106

α) Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat-III 106

ß) Dehydrierung mit Bleidioxyd 108

2. EPR-Messungen 109

α) Apparatur 109

ß) Meßlösungen 109

γ) Eichmessungen 111

δ) Temperaturabhängige Messungen 112

3. Umsetzung mit Sauerstoff 112

4. Reduktion 114

α) Katalytische Hydrierung 114

ß) Jodometrische Reduktion 115

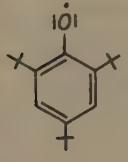
Literaturverzeichnis 116

Theoretischer Teil

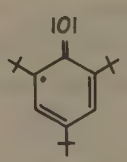
I. Einleitung und Problemstellung

Nachdem es Eugen Müller und K.Ley[1] gelungen war, das erste Sauerstoffradikal, das blaue 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) zu isolieren, erhob sich die Frage welche Konstitution diesem Radikal zuzuschreiben sei.

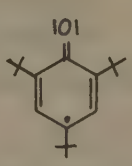
Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen und theoretischer Überlegungen postulierten die Autoren, daß das neue Radikal als ein mesomeres Gebilde gemäß der nachstehenden Grenzformen aufzufassen ist.



Aroxyl-

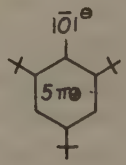


α-Ketomethyl-



γ-Ketomethyl-Form

Darüber hinaus wurden auch schon damals zusätzlich zu diesen klassischen Formulierungen polare Grenzstrukturen diskutiert, die sich summarisch etwa durch folgende Schreibweise

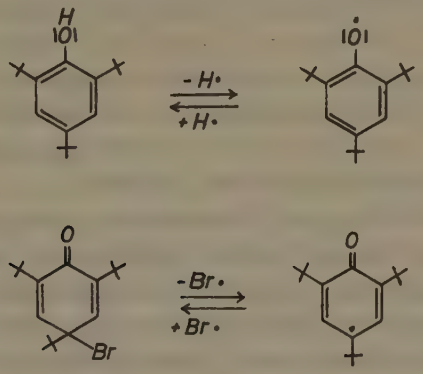


andeuten lassen.

Während bei den klassischen Grenzformen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons im Kern nur auf die o- und p-Stellungen beschränkt ist, fordern die zwitter-

ionischen Formulierungen eine endliche Spindichte für alle C-Atome des "aromatischen" Ringes.

Experimentell ließen sich die Aroxyl- und Ketomethyl-Formen z.B. durch die verschiedenen reversiblen Herstellungsreaktionen für das Radikal untermauern[2],



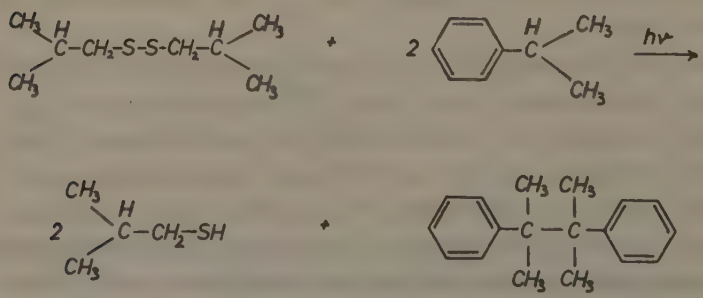
die in allen untersuchten Fällen zu dem 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) führten. Die polaren Anteile am Grundzustand des Radikals waren jedoch mit chemischen Methoden nicht zu erfassen. Erst die Anwendung der Elektronenresonanz[3] auf Radikale vom Typ des "blauen Aroxyls" konnte hier eine Bestätigung erbringen. Somit können heute die ursprünglichen Vorstellungen von E.Müller und K.Ley, wonach das "blaue Aroxyl" und alle analogen Radikale als mesomeriestabilisierte Systeme mit einer völligen Delokalisierung des Einzelelektrons angesehen werden müssen, als gesichert gelten.

Nachdem die intensive Bearbeitung der Sauerstoffradikale zu genauen Kenntnissen über ihre Existenzbedingungen geführt hat, erschien es aussichtsreich, entsprechend substituierte Thiophenole durch Oxydation in Schwefelradikale zu überführen. So wurde zunächst von verschiedenen Autoren[4] das 2,4,6-Tri-phenyl-thiophenol hergestellt und dehydriert. Dabei ließen sich jedoch keinerlei Anzeichen die für das Auftreten von Schwefelradikalen sprechen beobachten, aus der oxydierten Lösung konnte lediglich das entsprechende Disulfid isoliert werden. Auch bei dem wesentlich stärker

sterisch gehinderten 2,4,6-Tri-tert.-butyl-thiophenol blieben nach W.Rundel[5] alle Versuche ohne den gewünschten Erfolg. Vermutlich dürften energetische Gründe für das unterschiedliche Verhalten von Phenolen und Thiophenolen nach der monovalenten Dehydrierung ausschlaggebend sein. So bestehen z.B. schon hinsichtlich der Bindungsenergien D (S-S) 60 - 70 kcal/mol[6] und D (O-O) 40 kcal/mol[7] erhebliche Unterschiede zwischen Disulfid und Peroxyd. Darüber hinaus spielen noch eine Reihe anderer Faktoren eine Rolle, doch kann darauf in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden.

Die bei der Oxydation von Thiophenolen gewonnenen Ergebnisse stehen jedoch im krassen Gegensatz zu den zahlreichen Veröffentlichungen in der Literatur, in denen auf Grund der verschiedensten Reaktionen auf das intermediäre Auftreten von Schwefelradikalen[8] geschlossen wird. So wurde z.B. bei der Addition von Mercaptanen an Olefine in Gegenwart von Peroxyden oder bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht von M.S.Kharasch[9] und W.E.Vaughan[10] nachgewiesen, daß die Reaktion entgegen der Markownikowschen Regel abläuft. Die Autoren schließen daraus auf einen radikalischen Mechanismus und postulieren eine Homolyse der Schwefel-Wasserstoff-Bindung in Mercaptanen.

C.Walling und R.Rabinowitz[11] glauben auf Grund der nachstehenden Reaktion



an eine photochemisch ausgelöste Homolyse der Disulfidbindung und somit an das intermediäre Auftreten von monovalentem Schwefel[x)]. Auch die Homolyse der Schwefel-Halogen-Bindung wurde untersucht[13)] und das kurzzeitige Auftreten von Schwefelradikalen plausibel gemacht. Schließlich sei noch auf eine Arbeit von U.Schmidt, K.Kabitzke und K.Markau[14)] hingewiesen, in der die Autoren das Auftreten eines EPR-Signals beim Lösen von Thioäthern in konzentrierten Mineralsäuren auf Schwefelradikalkationen zurückführen.

Einerseits ist es bisher, wie eingangs bereits erwähnt, nicht gelungen, ein den stabilen Aroxylen analoges Schwefelradikal herzustellen, andererseits sprechen aber sehr viele experimentelle Befunde für ein kurzzeitiges Auftreten von Verbindungen, in denen der Schwefel Träger des Einzelelektrons ist. Es erschien deshalb sinnvoll, unter Verwendung des durch Resonanzstabilisierung energetisch begünstigten Aroxylsystems das Verhalten von Schwefelatomen in organischen Radikalen zu untersuchen.

Auf Grund der durch das Studium einer großen Zahl von Aroxylen gewonnenen Ergebnisse war es nicht ausgeschlossen, daß schwefelhaltige Substituenten in die Radikalmesomerie mit einbezogen werden können, sodaß in geeigneten Verbindungen der Schwefel innerhalb der Mesomerie zum Träger des Einzelelektrons wird, d.h., daß im Grundzustand derartiger Radikale ein spinmäßig nicht kompensierter Elektronenanteil am Atomkern des Schwefels vorhanden ist.

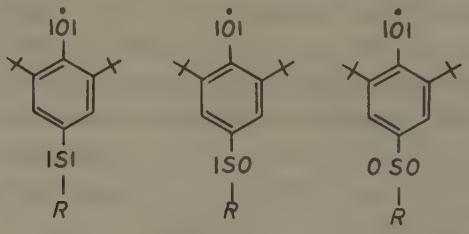
Es war zunächst das Ziel vorliegender Arbeit, entsprechende schwefelhaltige Radikale vom Typ des "blauen Aroxyls" darzustellen und gegebenenfalls das Vorliegen eines die Schwefelgruppierung einschließenden Resonanzhybrids nachzuweisen.

---

x) Siehe hierzu auch die Zusammenfassung von Alan C.Parker und N.Kharasch[12)] und die dort angegebene Literatur.

II. Herstellung der Ausgangsphenole

Aus äußeren Gründen werden dieser Arbeit die theoretischen Betrachtungen zur Herstellung der Ausgangsphenole vorangestellt. Diese zunächst recht zusammenhanglos erscheinende Beschreibung einer relativ großen Zahl von Verbindungen wird durch die Eigenschaften der durch Oxydation daraus hergestellten Radikale bedingt, sodaß erst in jenem Kapitel ausführlich auf die Überlegungen die zu den Synthesen der einzelnen Phenole geführt haben eingegangen wird. Die Untersuchungen mit Schwefelsubstituenten waren von vornherein außerordentlich erschwert, da dieses Element im natürlichen Gemisch in einer Isotopenzusammensetzung vorliegt, die für EPR-Untersuchungen denkbar ungünstig ist. Von allen Kernen hat nur das zu 0,7 % vorhandene Isotop ^{33}S einen Kernspin, sodaß dessen magnetische Wechselwirkungen in der Größenordnung von ^{13}C liegen und damit nicht mehr zuzuordnen sind. Aus diesem Grund mußten eine große Zahl von Verbindungen der Substitutionstypen

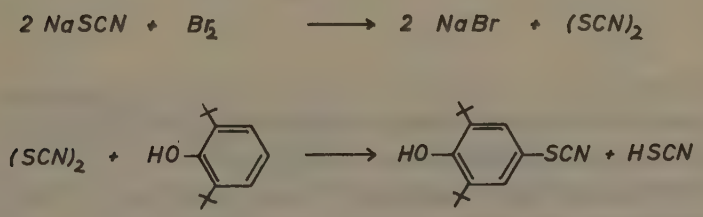


in die Untersuchung einbezogen werden, um aus den bei systematischer Variation des Restes R in den EPR-Spektren auftretenden Effekte Rückschlüsse auf die Rolle des Schwefels in derartigen Radikalen ziehen zu können.

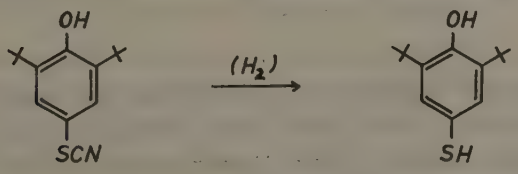
a) 4-(Alkyl-, Aryl- und Acylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenole einschließlich der entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone

Alle nachstehend näher beschriebenen Phenole wurden aus dem 4-Rhodano- bzw. 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (I) bzw. (II) hergestellt. Deshalb seien der Beschreibung der einzelnen Verbindungen die Synthesemöglichkeiten dieser Ausgangssubstanzen vorangestellt.

Das Rhodanid I wurde in Anlehnung an eine Arbeit von H.P.Kauffmann[15] durch Umsetzung von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol mit Brom und Natrium- oder Kaliumrhodanid in Methanol unter Eiskühlung in 60 % Ausbeute erhalten.

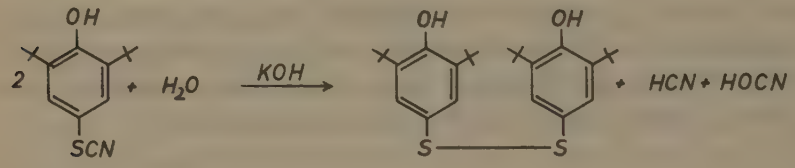


Die Überführung des 4-Rhodano-2,6-di-tert.-butyl-phenols in das 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(II) gelingt durch Reduktion mit Zinkstaub sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium.



I II

Unterwirft man das Rhodanid I in wäßrig alkalischem Medium der Hydrolyse[x)], so erhält man mit 70 % Ausbeute das Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfid (III). Führt man die Reaktion unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff durch, so ändert sich an dem Endergebnis praktisch nichts. Offenbar findet die Disulfidbildung innerhalb des Reaktionsgeschehens statt, sodaß die entsprechende Mercaptoverbindung bei dieser Reaktion zwischendurch nicht entsteht.



I III

Reduziert man das Disulfid III z.B. mit Lithiumalanat, so hat man eine dritte Synthesemöglichkeit für das 2,6-Di-tert.-butyl-monothiohydrochinon(II).

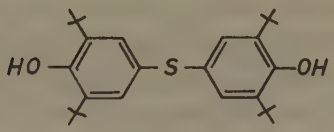
Die Verseifung des Rhodanids I zum Disulfid III verläuft in heterogener Phase und sehr langsam. Bis zur vollständigen Umsetzung werden je nach eingesetzter Menge 5 bis 10 Tage benötigt. Um diese lange Reaktionszeit abzukürzen, wurde versuchsweise anstelle von Wasser Methanol als Lösungsmittel verwendet, da sowohl die Ausgangssubstanz als auch das Disulfid in Alkohol leicht löslich sind. Tatsächlich lief die Reaktion in diesem Medium wesentlich schneller ab. Bei der Aufarbeitung konnte ein Produkt isoliert werden, das offensichtlich mit dem erwarteten Disulfid III

---

x) Die Abspaltung des Cyanrestes aus Rhodaniden unter Einfluß von Alkalien ist schon über siebzig Jahre bekannt[16)], jedoch wurde bisher dieser Umsetzung wenig präparative Bedeutung zugemessen.

nicht identisch war.

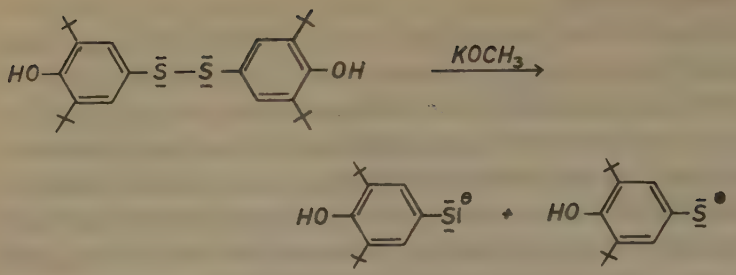
Die Elementaranalyse ergibt eine Zusammensetzung, die der Summenformel $C_{26}H_{42}O_2S$ entspricht. Das Molekulargewicht, das kryoskopisch nach Beckmann ermittelt wurde, stimmt mit der gefundenen Summenformel überein. Die Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach Zerewitinoff ergab den Wert 2 pro Molekül. Aufgrund dieser Befunde und unter Auswertung des IR-Spektrums wird für das Solvolyseprodukt des 4-Rhodano-2,6-di-tert.-butyl-phenols die nachfolgende Struktur angenommen.



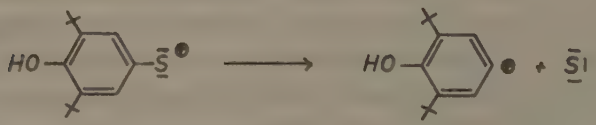
IV

Die Entstehung des symetrischen Thioäthers IV kann so gedeutet werden, daß zunächst, genau im wäßrigen Medium, das Disulfid III als intermediäres Reaktionsprodukt auftritt, jedoch gegenüber den Methylatanionen nicht stabil ist und somit weitere Reaktionen stattfinden. Die Annahme konnte dadurch gestützt werden, daß beim Kochen des Disulfids III mit 10 %iger methanolischer Kalilauge ebenfalls der Thioäther IV erhalten werden konnte. Diese bisher unbekannte Reaktion, die allerdings nur bei tert.-Butylsubstituierten Disulfiden gelingt, läßt sich wie nachstehend näher ausgeführt verstehen.

Zuerst findet durch die Einwirkung des Kaliummethylats eine Heterolyse der S-S-Bindung statt.



Für die Stabilisierung des dadurch entstehenden Schwefelkations bieten sich prinzipiell drei Möglichkeiten an. Entweder Protonabspaltung unter Bildung eines Thiobenzochinons oder Aufnahme eines Methylatanions zum Sulfensäuremethylester. Schließlich kann auch elementarer Schwefel aus dem Molekül austreten, sodaß ein mesomeriestabilisiertes Phenylkation entsteht. Da definierte Thiobenzochinone, um die sich vor allem Th.Zincke[17] bemüht hat, bis heute nicht erhalten werden konnten, scheidet diese Möglichkeit aus. Sulfensäureester sind gegen Alkalien unbeständig, sodaß im vorliegenden Falle ihre Bildung auch nicht in Frage kommt. Mithin bleibt noch die dritte Stabilisierungsmöglichkeit, die Abspaltung von elementarem Schwefel übrig.

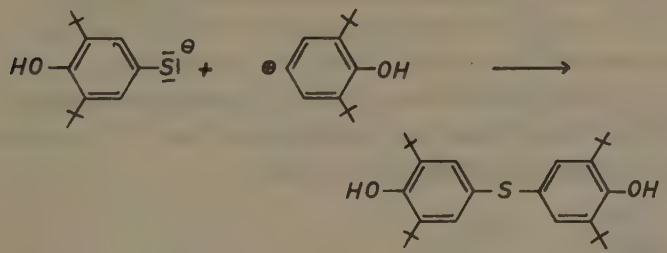


Für diese Reaktion spricht vor allem das Auftreten von Schwefel und Sulfationen im Reaktionsgemisch. Die Bildung von Sulfat kann man sich leicht durch die Einwirkung von Cyansäure, die beim ersten Verseifungsschritt entsteht,

auf elementaren Schwefel erklären[x].

$$\underline{\bar{S}}I + 3H\text{-}O\text{-}C{\equiv}N + 4H_2O \longrightarrow 3NH_3 + 3CO + H_2SO_4$$

Das durch Schwefelabspaltung entstandene Phenylkation vereinigt sich schließlich mit dem Thiophenolatanion zu dem Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-sulfid (IV). Entsprechend dem verwickelten Reaktionsverlauf liegt die Ausbeute bei nur 53 %.



IV

Durch Umsetzung der Mercaptoverbindung II bzw. des Disulfids III mit verschiedenen Agenzien konnten die nachstehend beschriebenen mit schwefelhaltigen Gruppen substituierten Phenole erhalten werden.

1. Thioäther

Durch Umsetzung des 2,6-Di-tert.-butyl-monothiohydrochinons mit Diazomethan in ätherischer Lösung konnte das 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (V) erhalten werden.

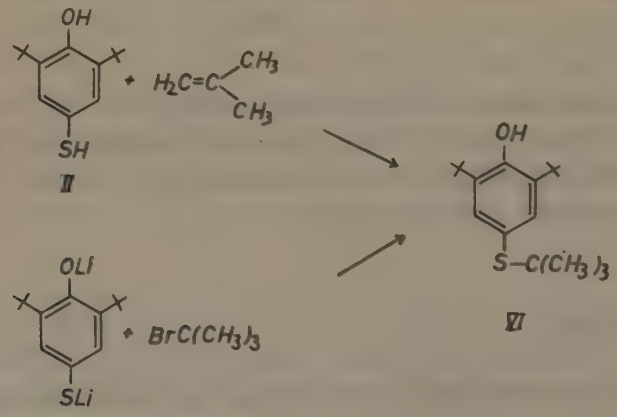
---

x) Das durch diesen Schritt entstehende Ammoniak konnte ebenfalls nachgewiesen werden.

II V

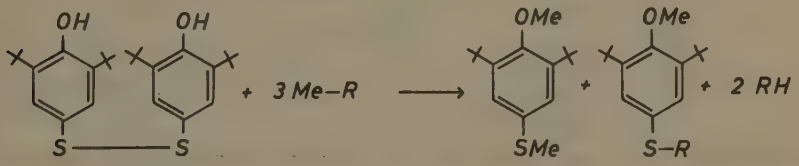
Die Konstitution dieser Verbindung ist durch Analyse, IR-Spektrum, Molekulargewicht und Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff sichergestellt worden.

Das 4-tert.-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (VI) kann entweder durch Einleiten von Isobutylen in die Schmelze des Thiohydrochinons II oder durch Einwirkung von tert.-Butylbromid auf das Lithiumsalz von II in Äther mit ca. 50 % Ausbeute erhalten werden.



Als Katalysator für die Umsetzung mit Isobutylen wurde konzentrierte Schwefelsäure verwendet, die zur Unterdrückung der Polyisobutylenbildung mit Ammonsulfat gesättigt war. Eine Verätherung der Hydroxygruppe ist aus sterischen Gründen praktisch nicht möglich. Die Konstitution von VI wurde spektroskopisch und durch die üblichen analytischen Methoden gesichert.

In Analogie zu einer Arbeit von A.Schönberg und Mitarbb.[18], läßt sich das Disulfid III in ätherischer Lösung mit Organolithium- oder Grignardverbindungen spalten. Dabei entstehen die Metallsalze der 4-n-Butylmercapto-, 4-Phenylmercapto- und 4-(p-Dimethylaminophenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenole sowie des 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenols.



Me = Li oder MgBr

VII : R = $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

VIII: R =

IX : R =

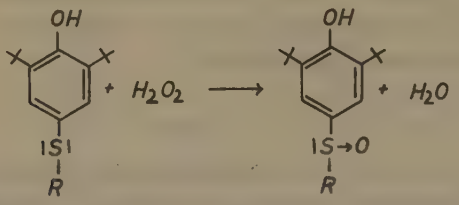
Aus den Salzen werden nach Beendigung der Reaktion die Phenole durch Zugabe von verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Ausbeuten der Thioäther-Verbindungen betragen maximal 50 % bezogen auf eingesetztes Disulfid, die restlichen 50 % kann man nach Oxydation der wäßrigen Phase wieder als Disulfid zurückgewinnen.

Die IR-Spektren und die analytischen Daten der auf den verschiedenen Wegen hergestellten Verbindungen stimmen gut überein.

2. Sulfoxyde, Thiosulfonsäureester

Die Sulfoxyde der Thioäther V und VIII können nach dem von O.Hinsberg[19] angegebenen Darstellungsverfahren durch

Oxydation der entsprechenden Sulfide mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig gewonnen werden. Die Ausbeuten an 4-Methansulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (X) und 4-Benzolsulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XI) betragen über 90 %.

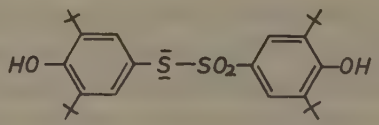


X: R = $-CH_3$

XI: R =

Unterwirft man das Disulfid III dieser Umsetzung, erhält man in glatter Reaktion den [1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-benzol-thiosulfonsäure-(4)]-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-ester.

Die Konstitution der Reaktionsprodukte aus Disulfiden und Wasserstoffperoxyd war lange Zeit umstritten[20]. Erst in den letzten Jahren konnte eine Entscheidung mit Hilfe von Infrarotspektren[21] zugunsten der Thiosulfon-säure-ester-Formulierung

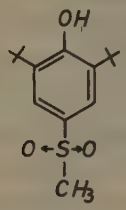


XII

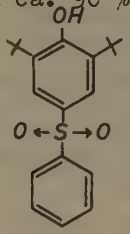
getroffen werden. Diese Struktur konnte nun auch bei der Verbindung XII auf Grund der EPR-Untersuchung des durch Oxydation aus dem Phenol entstehenden Doppelradikals bestätigt werden vgl. a. III.b)2.β) .

3. Sulfone

Zur Herstellung der Sulfone kann man entweder von den entsprechenden Sulfoxyden oder direkt von den Thioäthern ausgehen. Beide Verbindungstypen lassen sich in Eisessig mit Perhydrol in die Sulfone überführen. Die Ausbeuten der Sulfone (XIII) und (XIV) betragen ca. 90 % der Theorie.

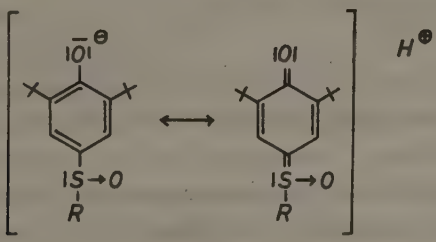


4-Methansulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XIII)



4-Benzolsulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XIV)

Sowohl die oben beschriebenen Verbindungen X - XII als auch die Sulfone bilden mit 2n Natronlauge Salze. Diese Tatsache ist insofern interessant, als weder die ihnen zugrunde liegenden Thioäther noch die 2,4,6-Trialkylierten Phenole ein derartiges Verhalten zeigen. Der Einfluß von p-ständigen Sulfoxyd-[22] und Sulfonylgruppen[23] auf die Acidität von Phenolen wurde von verschiedenen Autoren auf Grund von Messungen der Dissoziationskonstanten in Abhängigkeit von verschiedenen Substituenten nachgewiesen. Bei den untersuchten sterisch gehinderten Phenolen X - XIV kommt die Zunahme des sauren Charakters der OH-Gruppe und somit die Konjugationsfähigkeit der Schwefelgruppierung unter



Beteiligung der 3d- oder 4s-Niveaus[24] des Schlüsselatoms auch in den IR-Spektren zum Ausdruck. Die OH-Banden dieser Verbindungen sind im Vergleich zu den Thioäthern etwas bathochrom verschoben und stark verbreitert, wenn zu den Aufnahmen KBr-Presslinge verwendet werden.

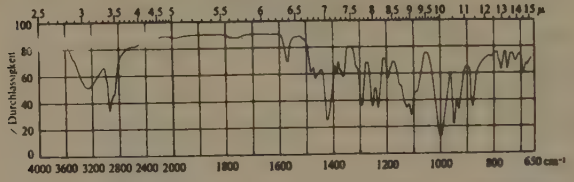


Abb. 1a

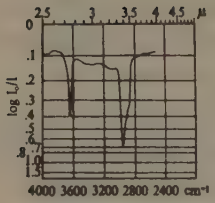


Abb. 1b

IR-Spektrum von 4-Methansulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenol (X) (a = in KBr; b = in Benzol)
In benzolischer Lösung hingegen entspricht die Lage und Form der OH-Valenzabsorption den für sterisch gehinderte Phenole erwarteten Werten.

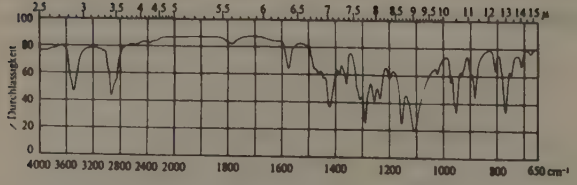
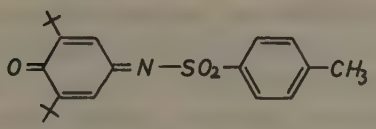


Abb. 2 IR-Spektrum von 4-Methansulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol (X) in KBr.

Offenbar liegen in fester Phase auf Grund der erhöhten Acidität Wasserstoffbrückenassoziate vor, die in Lösung nicht beständig sind.

4. Versuche zur Herstellung von Sulfiniminen

Nach den Angaben der Literatur[25] entstehen bei der Einwirkung von Chloramin T auf Thioäther die entsprechenden Sulfinimine. Wird das 4-Methylmercapto-2,6-di-tert,-butylphenol (V) dieser Reaktion unterworfen, so fällt nach anfänglicher dunkelgrüner Färbung der Mischung ein orangegelbes Produkt an, das offenbar mit dem zu erwartenden Sulfinimin nicht identisch ist. Im IR-Spektrum ist keine OH-Absorption zu erkennen, dagegen sind unter anderem starke Maxima bei 1650, 1630 sowie bei 1310 und 1150 cm^{-1} zu finden, die auf das Vorliegen eines chinoiden Moleküls mit einer Sulfongruppierung schließen lassen. Aus der Elementaranalyse ergibt sich die Summenformel $C_{21}H_{27}O_3SN$, sodaß in Verbindung mit dem ermittelten Molekulargewicht der fraglichen Substanz vermutlich folgende Struktur zugeordnet werden kann.

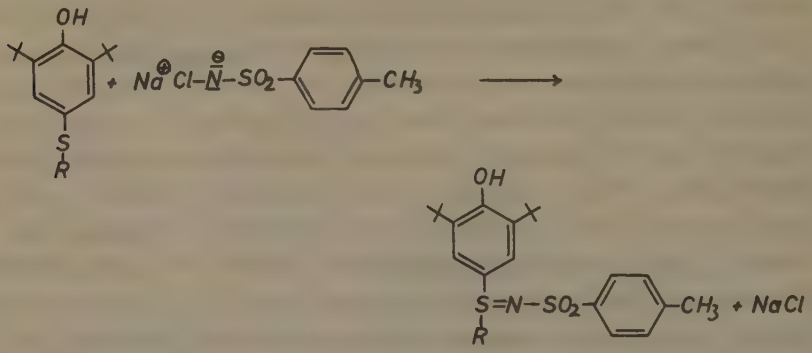


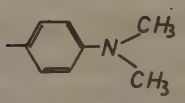
XV

Auch das NMR-Spektrum läßt sich mit dieser Konstitution gut vereinbaren.

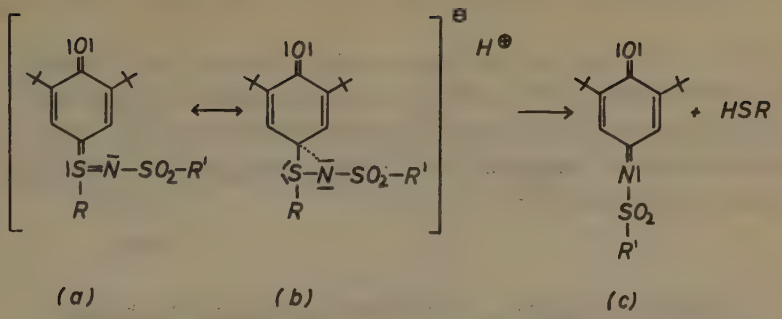
Die Frage, auf welchem Wege das Chinoniminderivat entsteht, ist auf Grund der zur Zeit vorliegenden Ergebnisse schwer zu beantworten. Aus der Tatsache, daß sowohl die Alkylthioäther V, VI, VII als auch die Arylthioäther VIII und IX das gleiche Reaktionsprodukt liefern, während die

analogen Sauerstoffäther unter den angewendeten Reaktionsbedingungen sich gegenüber Chloramin T indifferent verhalten, geht hervor, daß die Reaktion offenbar zunächst am Schwefelatom eingreift, während die Hydroxygruppe beim ersten Reaktionsschritt intakt bleibt. Für diese Annahme spricht auch, daß die entsprechenden Sulfoxyde nur außerordentlich träge, und die Sulfone überhaupt nicht mit Chloramin T reagieren. Mithin erscheint es möglich, daß zunächst ein Sulfinimin nach der bekannten Reaktion entsteht

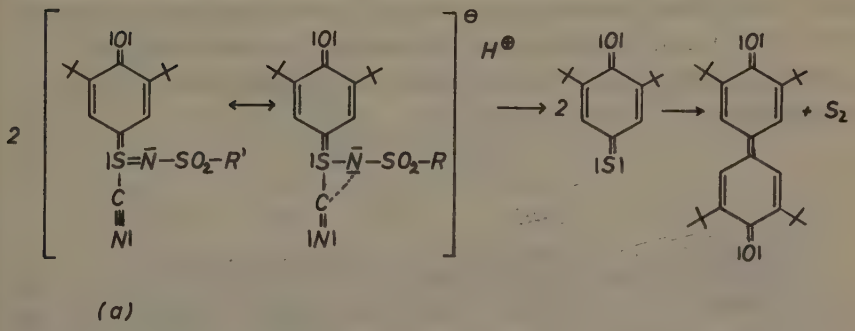


R = CH_3, $-C(CH_3)_3$, $-(CH_2)_3-CH_3$; ; 

das sich aber einerseits infolge des Elektronenzugs des p-ständigen Substituenten und andererseits durch die große Tendenz des 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-Restes, in den chinoiden Zustand überzugehen in eine Verbindung mit sulfonanaloger Struktur umlagert. Dieses Zwischenprodukt (a) kann sich dann seinerseits unter Mercaptanabspaltung zum Chinonimin (c) stabilisieren, während das Mercaptan mit überschüssigem Chloramin T zum Disulfid oder anderen Produkten weiterreagiert.



Mit diesem hypothetischen Reaktionsmechanismus läßt sich auch erklären, daß bei der Umsetzung des 4-Rhodano-2,6-di-tert.-butyl-phenols mit Chloramin T 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon entsteht, da in diesem Falle das Zwischenprodukt (a) unter Einbeziehung des hochreaktionsfähigen Cyanidrestes weiterreagieren kann,



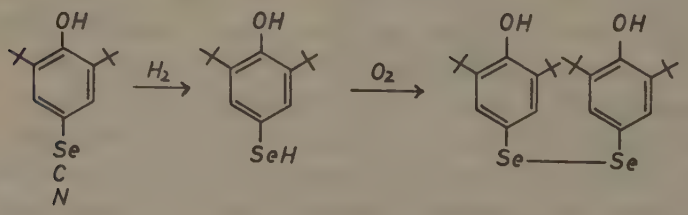
während das symmetrische Disulfid III nach kurzzeitigem Auftreten einer tiefblauen Färbung des Reaktionsgemisches ebenfalls das Chinoniminderivat und Diphenochinon liefert. Folgeprodukte des CN-Restes konnten nicht aufgefunden werden.

5. Thiolester

Der [1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)] -essigsäurethiolester (XVI) läßt sich durch Acetylierung der Mercaptoverbindung II nach bekanntem Verfahren[26] herstellen, da eine Reaktion der Hydroxygruppe aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

b) Alkyl- bzw. Aryl- [1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)] -selenide

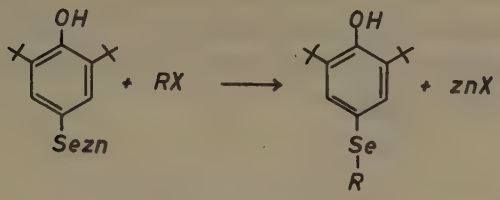
Die Einführung des Selens gelingt durch Umsetzung von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol mit Brom und Kaliumselenocyanat[15]. Die Reaktion muß möglichst schonend durchgeführt werden, um eine oxydative Abspaltung von elementarem Selen zu vermeiden. Das so erhaltene 1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenylselenocyanat-(4) (XVII) läßt sich durch Reduktion[27] in das 1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-selenol-(4) (XVIII) und dieses durch Oxydation in das Bis- [1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)] -diselenid (XIX) überführen.



XVII XVIII XIX

Da das Selenol XVIII außerordentlich oxydationsempfindlich ist, wurde es als Zinksalz isoliert. Durch Umsetzung des Zinksalzes von XVIII mit Methyljodid[28] tert.-Butylchlorid oder Isopropyljodid unter Reinstickstoff konnten

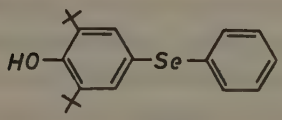
die Methyl-; tert.-Butyl- und Isopropyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)] -selenide hergestellt werden.



zn = ½ Zn

XX : R = $-CH_3$, XXII : R = $-C(CH_3)_3$, XXIII : R = $-CH(CH_3)_2$

Das Phenyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)] -selenid (XXI) entsteht bei der Einwirkung von Phenyllithium[18] oder Phenylmagnesiumbromid[29] auf das Diselenid XIX.

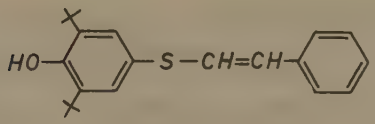


XXI

Die in reinem Zustand farb- und geruchlosen selenhaltigen Phenole XX - XXIII sind gegen Licht und Luftsauerstoff empfindlich, sodaß es sich empfiehlt, sie unter Stickstoff im Kühlschrank aufzubewahren, jedoch kann auch unter diesen Bedingungen nach einigen Wochen Zersetzung festgestellt werden.

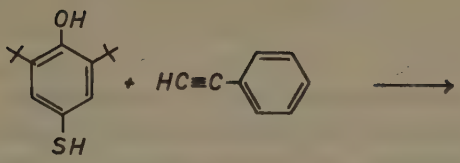
c) 4-Alkenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol und Derivate

Durch Einwirkung der Grignardverbindung aus ω-Brom-Styrol[30] und Magnesium auf das Disulfid[18] III entsteht in schlechter Ausbeute 4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol (XXIV).

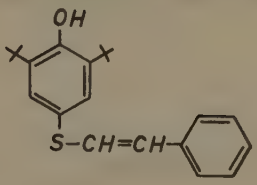


XXIV

Für das Gelingen der Reaktion ist es notwendig, daß das eingesetzte Magnesium hinreichend feinkörnig ist. Am besten erreicht man eine genügend große Metalloberfläche durch Mahlen der käuflichen Magnesiumspäne mit dem Ultraturrax[31] in Ligroin-suspension. Neben dem gewünschten Thioäther entsteht bei dieser Synthese in etwa vergleichbarer Menge ein weiteres, jedoch schwefelfreies Produkt, das als trans-trans-Diphenylbutadien erkannt wurde. Da die quantitative Trennung der beiden Reaktionsprodukte mit großen Substanzverlusten verbunden ist, wurde versucht, durch Addition des Mercaptans II an Phenylacetylen[32] die gesuchte Styrylmercaptoverbindung XXIV darzustellen. Tatsächlich findet beim Mischen der beiden Komponenten im molaren Verhältnis eine Reaktion mit schwacher Wärmetönung statt. Nach dem



II



XXIV

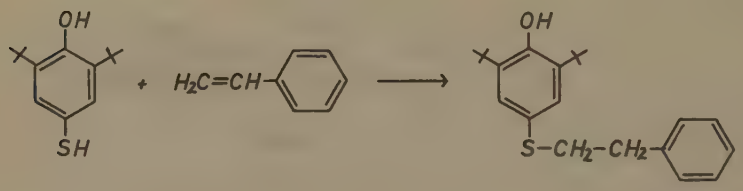
Abkühlen krystallisiert praktisch quantitativ und in hoher Reinheit eine Verbindung aus, die mit dem über die Grignardverbindung hergestellten Vinylthioäther XXIV identisch ist. Nach den Erfahrungen anderer Autoren[33] entstehen bei der Addition von Mercaptanen an Acetylenderivate stets cis-trans-Isomere, während bei der vorliegenden Reaktion nur die trans-Verbindung aufgefunden wird. Die katalytische Hydrierung des ungesättigten Thioäthers XXIV mit Platin die zur Sicherung der Struktur versucht wurde, war erwartungsgemäß erfolglos. Nach anfänglich rascher Wasserstoffaufnahme bleibt die Reaktion alsbald stehen und es kann nur ein Teil der eingesetzten Verbindung zurückgewonnen werden[x]. Somit lassen sich nur die IR- und NMR-Spektren in Verbindung mit den üblichen analytischen Untersuchungen für den Konstitutionsbeweis in Verbindung mit den Eigenschaften der durch Synthese hergestellten gesättigten Verbindung XXV heranziehen, wobei besonderer Beweiskraft dem Kernresonanzspektrum

---

x) Andere Hydrierungskatalysatoren konnten wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht eingesetzt werden.

zukommt, da hier die beiden an der Äthylenbrücke stehenden Protonen durch die chemische Verschiebung und die Spin-Spin-Kopplung eindeutig nachgewiesen werden können (s. Experimenteller Teil II. c) 3.).

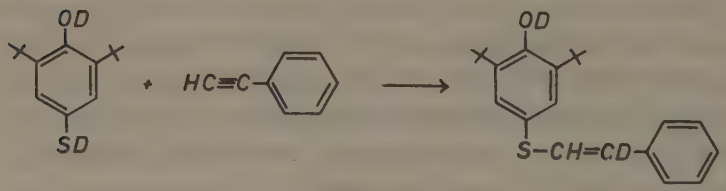
Das 4-(ß-Phenyl-äthylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol XXV entsteht bei der mit Dibenzoylperoxyd oder UV-Licht katalysierten Addition des Mercaptans II an Styrol[34].



II XXV

Das verwendete Styrol muß vorher sorgfältig von dem als Stabilisator zugesetzten Hydrochinon befreit werden[35].

Die Einführung eines Deuteriumatoms in den ungesättigten Thioäther XXIV gelingt durch Umsetzung des am Sauerstoff und Schwefel deuterierten Monothiohydrochinons II D mit Phenylacetylen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit.



II D

4-(-ß-Deutero-ß-phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol (XXV)

Das Ausgangsprodukt II D läßt sich durch Zersetzung des Lithiumphenolats mit schwerem Wasser und Acetanhydrid in

einfacher Weise gewinnen.

Durch schonende Oxydation von XXIV bzw. XXVI mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig[33] werden je nach den Reaktionsbedingungen 4-(ß-Phenyl-äthylensulfoxydo)-2,6-di-tert.-butyl-phenol XXVII, 4-(ß-Deutero-ß-phenyl-äthylensulfoxydo)-2,6-di-tert.-butyl-phenol XXVIII und 4-(ß-Phenyl-äthylensulfonyl)-2,6-di-tert.-butyl-phenol XXIX gewonnen.

III. Aroxyle

a) Darstellung

Alle vorstehend beschriebenen Phenole lassen sich durch monovalente Dehydrierung bzw. Oxydation in Benzol mit Bleidioxyd oder einer wäßrigen-alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat-(III) in die entsprechenden Radikale[x] überführen. Die Radikallösungen zeigen eine intensive Farbe, die mit den verschiedenen Substituenten zwischen rot und grün variiert.

Die einfachen Thioätheraroxyle Va - IXa und XXIVa - XXVIa sind recht stabil, so daß aus den Lösungen farblose bis schwach gelbe Substanzen gewonnen werden können, die sich durch Reduktion in die Ausgangsphenole zurückverwandeln lassen. Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff ist wesentlich geringer als z.B. beim "blauen Aroxyl".

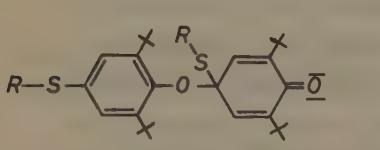
In den IR-Spektren der isolierten Verbindungen tritt die für die Ausgangsphenole charateristische OH-Bande bei 3600 cm^{-1} nicht mehr auf, was die oxydative Abspaltung des Wasserstoffatoms an der Hydroxygruppe bestätigt. Das Vorhandensein einer Doppelbande zwischen 1620 und

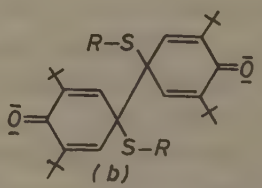
---

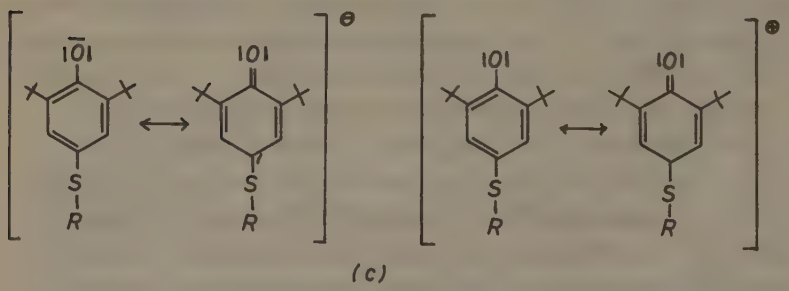
x) Nachstehend werden zur leichteren Orientierung die den Phenolen III - XXIX entsprechenden Radikale mit IIIa - XXIXa bezeichnet, ferner sei auf die am Ende des theoretischen Teils angegebene ausschlagbare tabellarische Zusammenstellung hingewiesen.

1670 cm^{-1}, die für Chinone charakteristisch ist, legt es nahe, daß bei den festen Verbindungen mit der Beteiligung chinolider Strukturen zu rechnen ist. Ein Maximum bei 1560 bis 1590 cm^{-1}, das erfahrungsgemäß bei zahlreichen Aroxylen intensiv vorhanden ist, tritt bei den untersuchten festen Verbindungen entweder nicht oder nur ganz schwach auf, sodaß die spektroskopischen Befunde in Übereinstimmung mit dem magnetischen Verhalten gegen das Vorliegen freier Radikale in festem Zustand sprechen.

Offenbar handelt es sich bei den festen gelblichen diamagnetischen Verbindungen um die Dimeren der Radikale, da beim Lösen in organischen Solventien die charakteristischen Farben und der ursprüngliche Pramagnetismus wieder zu beobachten sind. Die Frage der Konstitution der Radikalassoziate ist schwer zu beantworten[36]. Mit den spektroskopischen Daten kann man die folgenden 3 Strukturen vereinbaren[x]

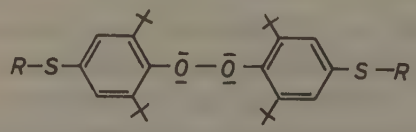






---

x) Mit einer aromatischen Peroxydstruktur



ist wegen der für Chinone charakteristischen Doppelbande im IR-Spektrum nicht zu rechnen.

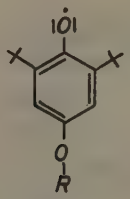
Gegen das Vorliegen von Ladungsüberführungskomplexen (Struktur c) spricht die Abhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts von der Größe des p-Substituenten, wie sie durch quantitative EPR-Messungen der benzolischen Lösung nachgewiesen werden kann.

Einen Hinweis zur Unterscheidung zwischen den Strukturen (a) und (b) liefern die IR-Spektren. Bei allen untersuchten Dimeren tritt eine scharfe Bande bei 1260 cm^{-1} auf[x]. Da im allgemeinen Arylräther in diesem Gebiet absorbieren und die Ausgangsphenole ein derartiges Maximum nicht zeigen, spricht dieser Befund für eine Chinolätherformulierung (a). Interessant ist, daß auch das Styrylthioätherradikal (R = -CH=CHφ) ein Dimeres liefert, das sich genau wie die gesättigten analogen Verbindungen verhält.

Die selenhaltigen Aroxyle XXa - XXIIIa, die Bisphenole IIIa und IVa sowie die Sulfoxydo- und Sulfonyl-Radikale Xa - XIVa bzw. XVIIa - XIXa sind teilweise so instabil, daß ihre Lebensdauer nur unter Anwendung besonderer Präparationsmethoden zur Durchführung der EPR-Messungen ausreichte. Eine Isolierung, die eine Halbwertszeit der Radikale von einigen Tagen zur Voraussetzung hat, war in allen diesen Fällen nicht möglich.

---

x) Bei den analogen, bereits bekannten Sauerstoffätherradikalen[36]



$R = -CH$, $-C(CH_3)_3$

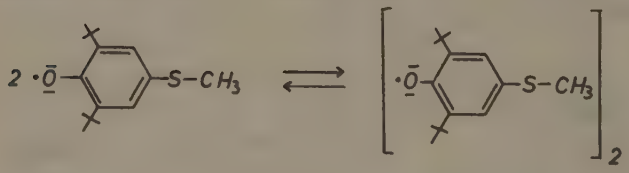
lassen sich die IR-Spektren nicht zu einem Vergleich für die Konstitution der Dimeren heranziehen, da bereits die Phenole in fraglichem Frequenzbereich absorbieren.

b) EPR-Spektren und ihre Auswertung[37)]

Die allgemeinen Grundlagen der EPR-Spektroskopie sind inzwischen soweit bekannt, daß in diesem Zusammenhang lediglich auf die Literatur verwiesen zu werden braucht[38)39)]. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die Spektren einmal quantitativ zur Ermittlung des Radikalgehalts und zum anderen hinsichtlich ihrer Aussage über die Radikalmesomerie ausgewertet.

1. Dissotiationsgleichgewichte

Bei der EPR-Untersuchung des 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls (Va) in benzolischer Lösung fiel zunächst auf, daß die erhaltenen Signale relativ klein gegenüber den beim "blauen Aroxyl" gefundenen Werten sind, obwohl der durch chemische Methoden - Reduktion mit Natriumjodid-Eisessig und katalytische Hydrierung - ermittelte Dehydrierungsgrad bei 98 % liegt. So lag es nahe, in Analogie zu den bei den entsprechenden Sauerstoffätherradikalen gemachten Erfahrungen[40)] mit dem Vorliegen eines Gleichgewichts in den benzolischen Lösungen



paramagnetisch diamagnetisch

zu rechnen. Wenn diese Annahme richtig ist, so sollte der Radikalgehalt, d.h. also der Dissoziationsgrad, nach den bekannten thermodynamischen Gesetzen sowohl eine Abhängigkeit von der Konzentration als auch von der Temperatur zeigen. Durch quantitative EPR-Messungen[41)] unter

verschiedenen Bedingungen konnten beide Abhängigkeiten beobachtet werden, darüber hinaus war es möglich, auf diesem Wege die Dissoziationsenthalpie zu ermitteln. Das Temperaturgleichgewicht ist reversibel. Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Messergebnisse enthalten bereits die durch Temperaturabhängigkeit des Modulationshubs und des Paramagnetismus erforderlichen Korrekturen.

Tabelle 1

Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α des 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls (Va) von der Temperatur für verschiedene Konzentrationen c

$T^{\circ}K$	α	$K \cdot 10^4$	$T^{\circ}K$	α	$K \cdot 10^4$
	$c=1 \cdot 10^{-2}$ mol			$c=7 \cdot 10^{-3}$ mol	
288	0,098	4,3	286	0,085	2,24
296	0,118	6,3	299	0,132	5,6
307	0,161	12,4	309	0,176	10,5
319	0,199	19,8	321	0,218	17,0
326	0,235	28,9	329	0,245	22,3
328	0,258	35,9	339	0,339	48,7
339	0,300	51,4	347	0,402	75,7
347	0,374	89,4		$c=5 \cdot 10^{-3}$ mol	
357	0,432	131,4	296	0,14	4,55
	$c=7,5 \cdot 10^{-3}$ mol		307	0,20	10,00
296	0,122	5,1	326	0,30	25,7
307	0,153	8,3	339	0,36	40,5
326	0,214	17,5		$c=4 \cdot 10^{-3}$ mol	
339	0,265	28,7	291	0,129	3,04
352	0,306	40,5	299	0,161	5,00
			310	0,211	9,0
			321	0,254	13,8
			331	0,318	23,7
			341	0,414	46,8

Die Meßpunkte für Temperaturen oberhalb 353° K wurden nicht benutzt, weil bei diesen Temperaturen offensichtlich ein Zerfall der Substanz eintrat.

In der Tabelle sind ebenfalls die Massenwirkungskonstanten K angeführt, die sich aus dem Dissoziationsgrad nach der bekannten Beziehung

$$K = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha} \; C$$

berechnen.

Diese "Konstante" K bestimmt das Gleichgewicht der Reaktion

$$R{-}R \rightleftharpoons R\cdot + R\cdot$$

Die für diesen Vorgang aufzuwendende Dissoziationsenthalpie ΔW läßt sich bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten aus der Gleichung

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

bestimmen.

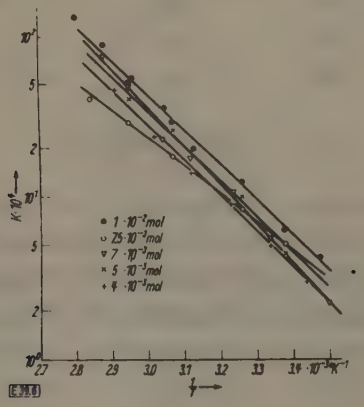


Abb. 3

Temperaturabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten K des 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butylphenoxyls (Va) bei verschiedenen Konzentrationen c .

Die Integration liefert

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{const.}$$

In Abb. 3 ist der dekadische Logarithmus der experimentell bestimmten Massenwirkungskonstanten gegen 1/T aufgetragen.

Aus der Steigung der sich für verschiedene Konzentrationen ergebenden Geraden erhält man als Mittelwert der Dissoziationsenthalpie:

$$\Delta H = 9{,}85 \text{ kcal/mol.}$$

Der mittlere Fehler der so bestimmten Energie beträgt $\pm$ 7,5 %.

Das hier angewendete magnetische Verfahren zur Bestimmung der Dissoziationsenthalpie hat gegenüber den optischen Methoden den Vorteil, daß durch die Messung wirklich nur die paramagnetischen Monomeren erfaßt werden, sodaß die Ergebnisse von etwa vorhandenen farbigen Verunreinigungen nicht verfälscht werden können. Paramagnetische Zersetzungsprodukte rufen eine Veränderung der Hyperfeinstruktur im Spektrum hervor, sodaß sich die Reinheit der Meßproben stets kontrollieren läßt.

Auch bei den Phenylthioäthern VIII a und IX a wurden quantitative Messungen durchgeführt und eine Abhängigkeit des Dissotiationsgrades von Temperatur und Konzentration nachgewiesen[x]. Da diese Untersuchungen nichts prinzipiell Neues ergaben, soll in diesem Zusammenhang nicht weiter darauf eingegangen werden.

---

x) Der Dissoziationsgrad für 10^{-4} molare Lösungen beträgt bei Raumtemperatur etwa 0,2 .

2. Radikalmesomerie

Zu einer Aussage über die Radikalmesomerie gelangt man durch die Auswertung der Hyperfeinstruktur von EPR-Spektren[x].

Durch magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit Atomkernen, die ein magnetisches Moment μ_I und einen Kernspin I besitzen, wird die Resonanzlinie eines gelösten Radikals in Komponenten aufgespalten, d.h. es tritt eine Hyperfeinstruktur auf. Bei guter Auflösung des Spektrums[42] kann man aus der Anzahl der auftretenden Linien und ihren Intensitätsverhältnissen auf die Anzahl und Art der wechselwirkenden Kerne schließen. Der Abstand der Komponenten wird durch den Kopplungsparameter a in Gauß angegeben. Dieser ist auf Grund der Beziehung

$$a \sim \frac{\mu_I}{I} |\psi_{(K)}|^2$$

ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am betrachteten Kern K .

Dabei ist allerdings zu beachten, daß nur der s-Anteil der Eigenfunktion eine Aufspaltung hervorruft, denn p-Elektronen haben am Ort des betreffenden Kerns eine Knotenebene und somit die Spindichte Null. Es ist experimentell und theoretisch sichergestellt, daß der s-Charakter des freien Elektrons weitgehend unabhängig von der Natur der Substituenten ist, so daß die verschiedenen Aroxyle miteinander verglichen werden können.

---

x) Herrn Dr. K.Scheffler möchte ich für die Ausführung der EPR-Messungen und für die vielen anregenden Diskussionen herzlich danken.

α) Einfache Konjugation einschließlich Hyperkonjugation

$\alpha\alpha_1$) Elektronenoctett am Schwefel

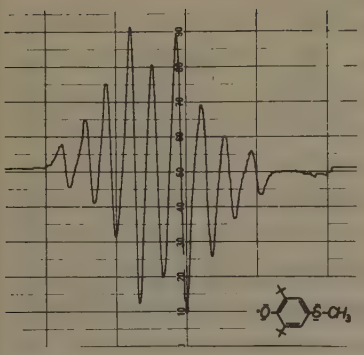


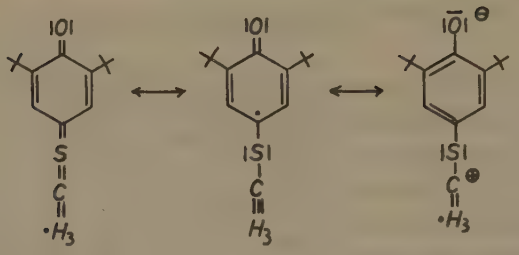
Abb. 4
EPR-Spektrum von 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (Va) in Benzol

Das EPR-Spektrum von Va läßt bei hinreichender Auflösung 9 Komponenten erkennen[x]. Eine befriedigende Interpretation dieser Linienzahl ist nur möglich, wenn außer den beiden Wasserstoffkernen am Benzolring noch die Protonen der Methylmercaptogruppe mit dem Einzelelektron in Wechselwirkung treten. Theoretisch sind für diesen Fall 12 Komponenten zu erwarten, daß bei vorliegendem Radikal nur 9 zu erkennen sind, läßt sich durch Überdeckung von jeweils 3 Linienpaaren, wie aus den gefundenen relativen Intensitäten (1:2:4:7:5:7:4:2:1) hervorgeht, erklären. Da sterische Konstellationen eine derartige große Kopplung zwischen dem Kernspin der Methylprotonen und dem Radikalelektron nicht verursachen können, müssen mesomere Wechselwirkung - wie sie sich etwa durch nachstehende

---

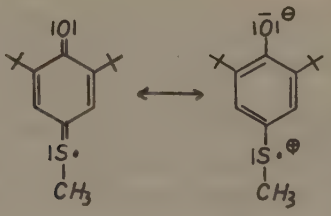
x) Bei der Ermittlung der Komponentenzahl ist zu beachten, daß die abgebildeten Spektren die differenzierten Absorptionskurven zeigen. Es dürfen also nur die Durchgänge durch die Nullinie in einer Richtung - z.B. von oben nach unten - gezählt werden.

Grenzformen[x] andeuten lassen - für die Aufspaltung verantwortlich sein.



(a) (b)

Eine Ausdehnung der Resonanz des Radikals auf die Methylprotonen im Sinne einer radikalischen "Hyperkonjugation"[43] schließt aber auch zwangsläufig den Schwefel ein, d.h. wenn die Interpretation des Spektrums richtig ist, dürfte auch mit Beteiligung etwa folgender Grenzstrukturen am Grundzustand des neuen Aroxyls zu rechnen sein.



(c) (d)

---

x) Es sei an dieser Stelle ausdrücklich betont, daß die Begriffe "Grenzformen", "Resonanzformen", "mesomere Formen" bzw. -Strukturen etc. nicht als im Molekül existierende Zustände aufzufassen sind. Der wirkliche Zustand eines Moleküls wird gemäß der Quantenmechanik durch eine Linearkombination der diesen Strukturen entsprechenden Eigenfunktionen beschrieben.

Somit erscheint es auf Grund der beobachteten Hyperfeinstruktur des EPR-Signals von Va möglich, daß durch Einführung des schwefelhaltigen Substituenten in das Aroxylsystem zusätzliche Mesomeriemöglichkeiten entstehen. Diese Annahme befindet sich auch in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Absinken des Kopplungsparameters für die meta-Protonen, wenn man vom "blauen Aroxyl" (a = 1,8) zu dem Radikal Va (a = 1,4) übergeht, da neue Konjugationsmöglichkeiten ein Absinken der Spindichte im restlichen Molekülteil zur Folge haben muß[x].

Um den Einfluß der α-ständigen Methylprotonen auf die EPR-Spektren nachzuprüfen, wurde das Radikal VIa, in dem alle α-Protonen durch Methylgruppen ersetzt sind, untersucht. Bei hinreichender Verdünnung findet man nur noch 3 Komponenten, die lediglich durch die beiden meta-Protonen am Kern hervorgerufen werden. Offenbar unterdrückt die Einschaltung einer C-C-σ-Bindung die hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen Radikalelektronen und Wasserstoffkernen. Im übrigen scheint die Elektronenverteilung in beiden Radikalen gleichartig zu sein, denn auch hier beträgt der Kopplungsparameter a_{meta} = 1,4 Gauß. Die quantitative EPR-Messung ergibt für eine 10^{-2} - molare Lösung einen Radikalgehalt von 80 %. Offenbar liegt auch hier noch immer ein Gleichgewicht zwischen monomerem Radikal und seiner dimeren Form vor. Da das Gleichgewicht bei Raumtemperatur aber in diesem Fall offenbar weitgehend

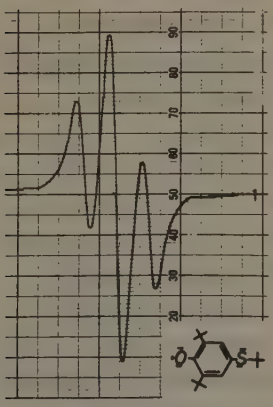


Abb. 5 EPR-Spektrum von 4-tert.-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butylphenoxyl (VIa) in Benzol

---

x) Voraussetzung dafür ist, daß die Summe der Beträge der Spindichten im ganzen Molekül konstant unabhängig vom Substituenten ist.

auf der Seite des monomeren Radikals liegt, erschien eine Bestimmung der Dissoziationsenthalpie nicht sinnvoll.

Aus der Untersuchung der Radikale Va und VIa hat sich ergeben, daß bei Gegenwart von zum Schwefel α-ständigen Protonen eine zusätzliche Aufspaltung im EPR-Spektrum zu beobachten ist, während ß-ständige Protonen in gesättigten Resten ohne Einfluß auf die Spektren bleiben. Es war nun interessant, an einem Radikal, das quasi eine Mischung der beiden untersuchten Fälle darstellt, wie z.B. das 4-n-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (VIIa), zu prüfen, ob sich hier beide Effekte zusammen nachweisen lassen.

Das EPR-Spektrum von VIIa läßt bei optimaler Auflösung 9 Komponenten erkennen. Eine Interpretation dieser Linienzahl ist möglich, wenn man annimmt, daß das durch die meta-Protonen hervorgerufene Triplett durch weitere Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den beiden α-ständigen Protonen - Gesamtspin 1 - gemäß den drei Einstellungsmöglichkeiten +1; o; -1 verdreifacht wird, so daß schließlich die gefundenen 9 Absorptionslinien auftreten. Eine Aufspaltung durch die vom Schwefel weiter entfernt befindlichen Wasserstoffkernen ist auch hier, genau wie bei VIa, nicht zu beobachten.

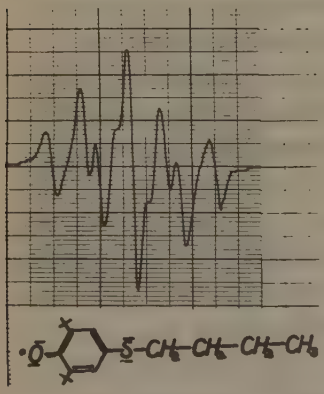


Abb. 6 EPR-Spektrum von 4-n-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (VIIa) in Benzol

Nachdem durch die "radikalische Hyperkonjugation" nachgewiesen werden konnte, daß bei den untersuchten Verbindungen die Schwefelgruppierung in die Radikalmesomerie einbezogen wird und daß darüber hinaus an α-ständigen Protonen eine endliche Spindichte vorhanden ist, stand zu erwarten, daß beim 4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (VIIIa) das Radikalelektron mit den 6 π-Elektronen des

Phenylsubstituenten konjugiert. Eine derartige Wechselwirkung müßte aber als weitere Aufspaltung genau wie bei den untersuchten Radikalen Va und VIIa durch die 5-Phenylprotonen im EPR-Spektrum zu erkennen sein.

Die Vermessung von VIIIa ergab jedoch nur ein 3-Linienspektrum, das genau wie beim "blauen Aroxyl" auf die m-Protonen des Aroxylrestes zurückzuführen ist. Auch die zusätzliche Einführung der Dimethylaminogruppe in p-Stellung, die ein als sehr "radikalophil" bekanntes Stickstoffatom enthält, ändert praktisch nichts an diesem Befund. Offenbar beteiligt sich der Phenylkern in 4-Stellung nicht oder nur in so geringem Maße an der Mesomerie, daß ein Nachweis des einsamen Elektrons in diesem Substituenten durch EPR-Untersuchungen nicht möglich ist. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als einerseits beim 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1)[44], also wenn der Phenylrest direkt mit dem Aroxylkern verbunden ist, das Radikalelektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im aromatischen Substituenten hat und andererseits eine Wechselwirkung des zweiten Thioätherrestes mit dem Einzelelektron bei den Verbindungen Va und VIIa nachgewiesen werden konnte. Ob das Ausbleiben der

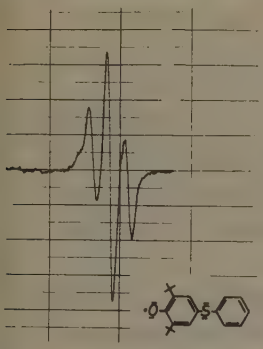


Abb. 7 EPR-Spektrum von 4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (VIIIa) in Benzol

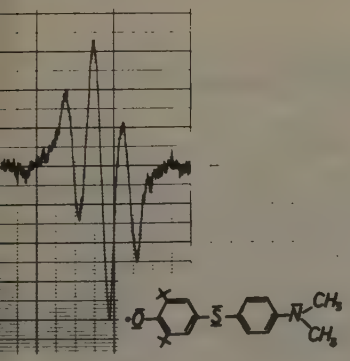


Abb. 8 EPR-Spektrum von 4-(p-Dimethylamino-phenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl(IXa) in Benzol

erwarteten Konjugation auf eine Eigenheit des Schwefels oder des Phenylrestes oder auf beides zurückzuführen ist, läßt sich auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nicht entscheiden.

Gewisse Unterschiede zwischen den Radikalen VIIIa und IXa treten sowohl in der Farbe als auch in den Kopplungsparametern der meta-Protonen auf. Während alle untersuchten Alkyl- und Arylthioätherradikale rot sind und der Wert für a etwa 1,4 beträgt, zeigt das Aroxyl IXa grüne Farbe und die Aufspaltung sinkt auf 1,25 Gauß ab. Da auf Grund der EPR-Spektren eine mesomere Beeinflussung des Radikalsystems durch die Substituenten auszuschließen ist, dürften daher induktive Effekte z.B. durch Beteiligung von Strukturen mit positiviertem Stickstoff verantwortlich zu machen sein.

Beide Phenoxyle liegen, wie quantitative EPR-Messungen in benzolischer Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zeigen, in einem Gleichgewicht

2 monomer $\rightleftharpoons$ 1 dimer

vor, wie bereits bei der Methylverbindung Va ausführlich beschrieben.

$\alpha\alpha_1$) Elektronendecett bzw. -dodecett am Schwefel

Zur Klärung der zwischen den aliphatischen und aromatischen Thioätherradikalen aufgefundenen Diskrepanz erschien es angezeigt, die entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone, d.h. also Verbindungen, in denen die Elektronenkonfiguration des Schwefelatoms verändert ist, zu untersuchen. Ferner war es auch von grundsätzlichem Interesse, den Einfluß dieser Gruppierung auf das Aroxylsystem zu studieren.

Das Spektrum des Radikals Xa läßt 6 Komponenten erkennen, was in Analogie zu dem entsprechenden Thioäther auf eine zusätzliche Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den Methylprotonen zurückzuführen ist, während bei

der entsprechenden aromatischen Verbindung XIa nur 3 Linien auftreten, wenn man von der durch die Instabilität des Radikals bedingten zusätzlichen Komponenten in der rechten Hälfte des Spektrums absieht. Somit zeigen die Sulfoxyde die gleiche Erscheinung wie sie bereits bei den Thioäthern aufgefunden wurde. Hinsichtlich der Kopplungs-

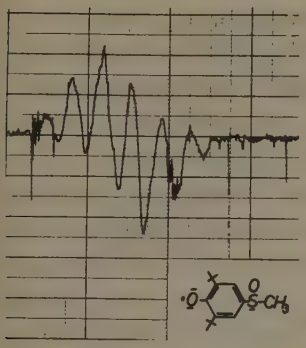


Abb. 9
EPR-Spektrum von 4-Methansulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (Xa) in Benzol

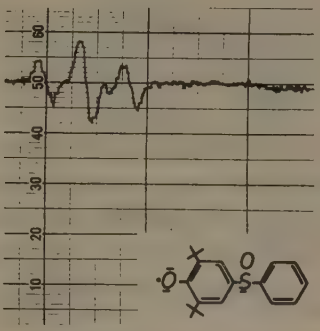


Abb. 10
EPR-Spektrum von 4-Benzolsulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XIa) in Benzol

parameter besteht allerdings zwischen den Thioätherradikalen und den analogen Sulfoxyden ein maßgeblicher Unterschied und zwar steigt dieser Faktor für die meta-Protonen von 1,4 auf 1,8 bzw. 2,1 Gauß an, hingegen sinkt der Wert für die Methylprotonen von 2,5 bei Va auf 1,8 bei Xa ab. Das bedeutet, daß unter dem Einfluß der SO-Gruppe die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons in den meta-Stellungen des Aroxylkerns ansteigt, während sie an der Methylgruppe um den entsprechenden Wert absinkt.

Die Vermessung der Radikale XIIIa und XIVa bestätigt in bester Übereinstimmung die bereits gewonnenen Ergebnisse. Wiederum spricht das linienreiche Spektrum des Alkylsulfons

XIIIa für eine Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den Methylprotonen, während bei dem Arylsulfon keinerlei

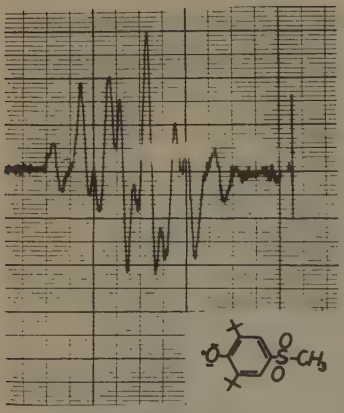


Abb. 11

EPR-Spektrum von 4-Methansulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XIIIa) in Benzol

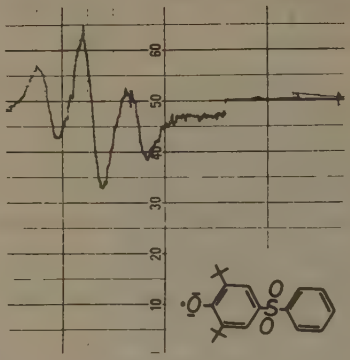


Abb. 12

EPR-Spektrum von 4-Benzolsulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XIVa) in Benzol

Anzeichen für eine Konjugation mit dem Phenylrest aufzufinden sind. Die Kopplungsparameter der meta-Protonen steigen über die der entsprechenden Sulfoxyde auf den Wert 2,2 bzw. 2,3 Gauß an, was andererseits wiederum mit einem weiteren Absinken des Wertes für die Methylprotonen auf 1,7 Gauß verbunden ist.

Das systematische Ansteigen der gefundenen Aufspaltungen der meta-Protonen beim Übergang von den Thioäthern (1,4) über die Sulfoxyde (1,8) zu den Sulfonen (2,3) und die in gleicher Reihenfolge beobachtete Abnahme von a für die Methylprotonen (2,5; 1,8; 1,7) legt es nahe, zunächst eine induktive Beeinflussung des Radikalelektrons anzunehmen. Eine merkliche Polarität der S-O-Bindung ist auch in den IR-Spektren der entsprechenden Phenole (s. Seite 24) zu

beobachten, obwohl nach heutiger Auffassung in Sulfoxyden und Sulfonen praktisch kovalente Bindungen vorliegen sollen[24]. Offenbar wird mit der zunehmenden Beeinflussung des Schwefelatoms durch die Sauerstoffliganden die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Einzelelektron im gesamten Molekül derart verändert, daß die meta- und para-Stellungen zum Sauerstoff an Spindichte gewinnen. Mit dieser Auffassung lassen sich auch die Methylaufspaltungen in Einklang bringen, denn je positivierter der Schwefel ist, um so mehr wird er die Beziehungen des unkompensierten Elektrons zu den benachbarten Protonen zu unterdrücken suchen.

Um diese Vorstellungen zu stützen, erschien es angebracht, eine Verbindung zu untersuchen, die ebenfalls ein positiviertes Schwefelatom besitzt, jedoch nicht die Sulfoxyd- oder Sulfonkonfiguration enthält. Bei dem Thiolester XVIa schienen diese Voraussetzungen gemäß der mesomeren Grenzstruktur

erfüllt.

Das EPR-Spektrum zeigt die erwarteten 3 Komponenten. Der Kopplungsparameter beträgt 1,9 Gauß, ist also wesentlich höher als die für die Thioäther ermittelten Werte und liegt etwa in der Nähe der Sulfoxyde, sodaß er sich auch quantitativ mit den Erfahrungen bei anderen Untersuchungen[45] vereinbaren läßt. Damit dürfte erwiesen sein, daß ein in para-Stellung befindlicher schwefelhaltiger Substituent das Radikalelektron je nach den vorliegenden Bindungsverhältnissen gezielt beeinflußt, und zwar wird, ganz allgemein

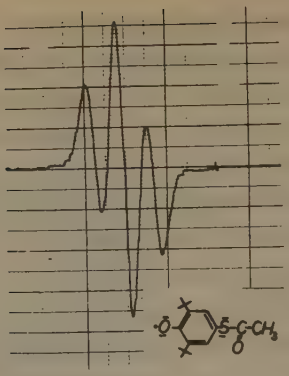


Abb. 13

EPR-Spektrum von [1-Oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-essigsäurethiolester (XVIa) in Benzol.

ausgedrückt, die Spindichte in dem ihm benachbarten Teil des Aroxylringes um so größer, je mehr die freien Elektronenpaare des Schlüsselatoms durch mesomere Beziehungen oder durch chemische Bindungen beansprucht werden.

ß) Doppelradikale

Um die Frage zu prüfen, ob für die durch den Schwefel hervorgerufenen Veränderungen im Aroxylsystem eine Beteiligung des p-ständigen Schlüsselatoms an dem radikalischen Resonanzhybrid im Sinne einer Mesomerie verantwortlich ist, wurden nun Verbindungen untersucht, in denen durch Sulfidbrücken 2 Aroxylreste verbunden sind. Wenn der Schwefel gewissermaßen einen "Isolator" für das Einzelelektron darstellt, wie die Befunde an den aromatischen Thioäthern VIIIa, IXa, XIa und XIVa gedeutet werden könnten, so müßten relativ stabile Doppelradikale entstehen, die den einfachen Thioäthern Va bis IXa vergleichbar sein müßten. Im anderen Falle, d.h. ist das Schwefelatom ein "Radikalleiter", so könnte entweder ein Biradikalzustand vorliegen, oder aber die Verbindung stabilisiert sich unter Konstitutionsänderung.

Die EPR-Spektren der aus den entsprechenden Bisphenolen hergestellten Radikale zeigen die Abbildungen 14 und 15. In beiden Fällen besteht das Signal aus 3 Komponenten, die Kopplungsparameter liegen mit 1,6 und 1,4 Gauß in der Nähe der für die Thioäther bestimmten Werte.

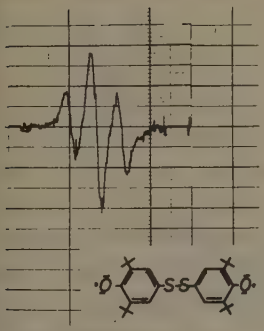


Abb. 14

EPR-Spektrum von Bis-[1-oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfid (IIIa) in Benzol

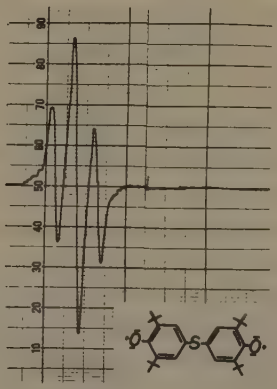
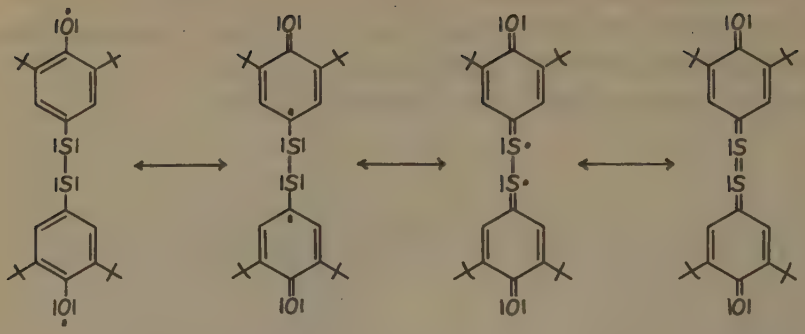


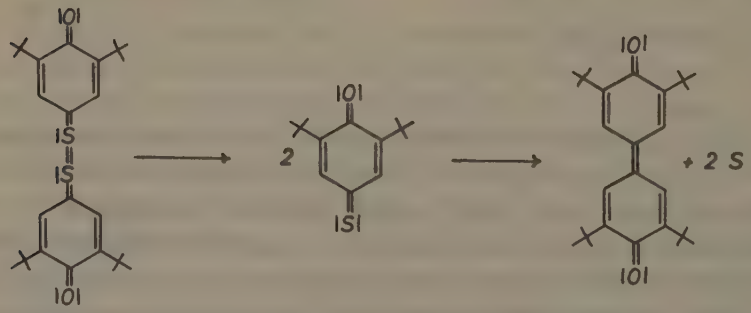
Abb. 15

EPR-Spektrum von Bis-[1-oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-sulfid (IVa) in Benzol

Der leichte Anstieg beim Disulfid IIIa kann als eine Bestätigung des partiellen Doppelbindungscharakters der S-S-Bindung, wie er bereits auf Grund der geringeren Bindungslänge angenommen wurde[46], angesehen werden. Die Doppelradikale sind außerordentlich instabil und zerfallen unter Schwefelabspaltung in 3,3' , 5,5' -Tetra-tert.-butyl-diphenochinon, was sich unter Einbeziehung des Schwefels in die Radikalmesomerie durch folgende Grenzformen deuten läßt.



Durch die außerordentliche Belastung der Disulfidbrücke, wie sie durch die letzte Grenzform veranschaulicht wird, bricht das Molekül auseinander und das intermediär entstehende Thiobenzochinon stabilisiert sich unter Schwefelabspaltung und Dimerisation.



Auf den symmetrischen Thioäther IVa läßt sich dieser Mechanismus sinngemäß übertragen.
Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse läßt sich aller-

dings nicht entscheiden, ob die aufgenommenen EPR-Spektren wirklich auf die postulierten Doppelradikale zurückzuführen sind, oder ob die Signale durch Monoradikale, d.h. also durch ungenügende Dehydrierung würde nur 1 Wasserstoffatom pro Molekül homolytisch abgetrennt, hervorgerufen werden. Eine Klärung dieser Frage gelingt, wenn man ein geeignet unsymmetrisch substituiertes Bis-phenol oxydiert und das EPR-Spektrum des Reaktionsproduktes untersucht.

Die oben beschriebenen Messungen hatten ergeben, daß sich Sulfone und Sulfide hinsichtlich ihrer spektroskopischen Daten maßgeblich unterscheiden, es war also wünschenswert, eine Verbindung zu untersuchen, die möglichst diese beiden Gruppierungen enthält. Durch die Synthese des Thiosulfonsäureesters XII stand ein Phenol zur Verfügung, das alle gestellten Forderungen in idealer Weise erfüllt. Das durch Oxydation daraus hergestellte Radikal XIIa zeigt ein Vierlinienspektrum, was praktisch für das Vorliegen eines unsymmetrischen Doppelradikals spricht, da die von jeder Molekülhälfte hervorgerufenen Tripletts infolge der unterschiedlichen Kopplungsparameter, im Gegensatz zu den symmetrischen Disulfid IIIa und Thioäther IVa, nicht aufeinander fallen. Durch diesen Kunstgriff gelingt es also, die durch die beiden Molekülhälften bedingten Spektrenteile partiell nebeneinander sichtbar zu machen. Die Möglichkeit, daß zwei völlig unabhängige Radikale die gefundenen 4 Komponenten im Spektrum hervorrufen, ist durch die zeitliche Konstanz der Aufspaltung praktisch auszuschließen; da erfahrungsgemäß verschiedene

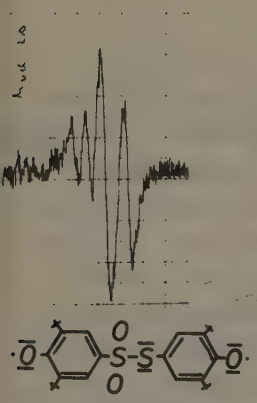
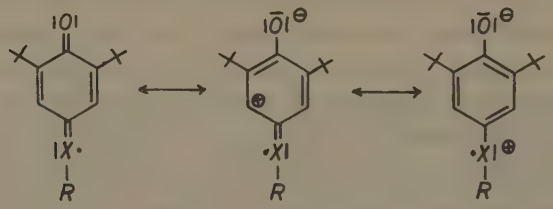


Abb. 16
EPR-Spektrum von [1-Oxyl-2,6-di-tert.-butyl-benzol-thiosulfonsäure-(4)][1-oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-ester (XIIa) in Benzol

Radikale unterschiedliche Zerfallsgeschwindigkeiten haben, sodaß sich die Charakteristik des EPR-Spektrums mit der Zeit ändern müßte.

γ) Der Kernspin am p-ständigen Schlüsselatom

Durch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen konnte es wahrscheinlich gemacht werden, daß in geeignet substituierten Phenoxylen der Schwefel, gemäß nachstehender Resonanzstrukturen, an der Radikalmesomerie teilnimmt.



Das Vorliegen etwa derartiger Grenzformeln - genauer, die Existenz eines spinmäßig nicht kompensierten s-Elektronenanteils am Kern X - läßt sich beweisen, wenn für X ein Isotop mit einem Kernspin zur Verfügung steht. Dann findet eine Kopplung zwischen dem Spin des Einzelelektrons und dem des betreffenden Atomkerns statt. Leider konnte zu den beabsichtigten Untersuchungen ^{33}S aus finanziellen Gründen nicht verwendet werden, sodaß auf entsprechende Selenverbindungen[47] ausgewichen werden mußte. Dies erschien möglich, da einerseits im natürlichen Isotopengemisch des Selens das ^{77}Se mit dem Kernspin I = 1/2 und dem magnetischen Moment $\mu_I = 0{,}533\,\mu_K$ zu ca. 7,6 % vorhanden ist, während die verbleibenden 92,4 % der Se-Kerne diamagnetisch sind, und andererseits, wie ein Vergleich der untersuchten Thioätherradikale mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen[48] zeigt, kein prinzipieller Unterschied auftritt, wenn das p-ständige Schlüsselatom innerhalb einer Gruppe

des Periodensystems ausgetauscht wird.

Die untersuchten selenhaltigen Aroxyle sind sowohl gegen Luftsauerstoff als auch unter Inertgas instabil. Darüber hinaus liegen diese Radikale, wie durch EPR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen wurde, genau wie die analogen Schwefelverbindungen in einem Gleichgewicht.

monomer (paramagnetisch) $\rightleftharpoons$ dimer (diamagnetisch)

vor, das unter Normalbedingungen weitgehend nach rechts verschoben ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Stabilität dieser Radikale sehr stark ab, so daß zur EPR-Messung nur eine geringe Konzentration an freiem Radikal zur Verfügung steht.

Das Signal von XXa besteht zunächst aus 6 Komponenten. Daraus folgt, daß nicht nur die m-Protonen des Benzolrings, sondern auch die Protonen der Methylselenidgruppe mit dem Einzelelektron in Wechselwirkung treten. Die Kopplungsfaktoren beider Protonenarten sind identisch und betragen 1,57 Gauß. Bei größerer Meßempfindlichkeit findet man auf beiden Seiten des "Haupt"-Spektrums weitere Komponenten, die auf das ^{77}Se zurückgeführt werden können. Eine genaue Analyse des Spektrums, und damit der exakte Beweis für eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des "odd"-Elektrons am Selen läßt sich einmal wegen der durch die 6 Komponenten bedingten Breite des Signals und zum anderen wegen der Instabilität des Radikals

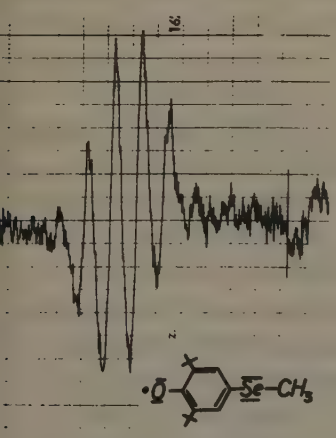


Abb. 17
EPR-Spektrum von Methyl-[1-oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XXa) in Benzol

nicht erbringen.

Um diese beiden Nachteile auszuschalten, wurde das EPR-Spektrum der entsprechenden Phenylverbindung untersucht. Wie zu erwarten war, besteht das Signal nur aus 3 Linien - Elektronenwechselwirkung mit den beiden m-Protonen, auch hier bleibt die Konjugation mit dem Phenylsubstituenten wie bei den analogen Schwefelverbindungen aus - jedoch konnten wegen zu geringer Radikalkonzentration keine ^{77}Se-Komponenten gefunden werden, so daß der Nachweis der Beteiligung des Selens an der Radikalmesomerie in diesem Falle nicht möglich war.

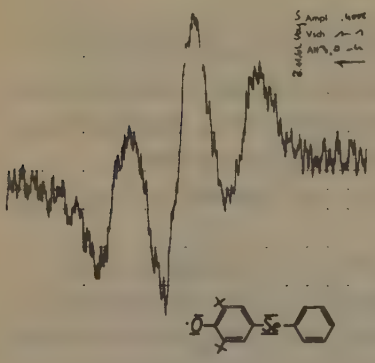


Abb. 18
EPR-Spektrum von Phenyl-[1-oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XXIa) in Benzol

Da nach früheren Erfahrungen bei dem tert.-Butylthioätherradikal das Dimerisationsgleichgewicht weitgehend zugunsten des Monomeren verschoben ist, kann man bei dem Radikal XXa eine höhere Radikalkonzentration erwarten, so daß weitere intensitätsschwächere Komponenten nachweisbar sein sollten. Das Experiment bestätigt diese Annahme. Das Spektrum besteht infolge des Fehlens von zum Selen α-ständigen Protonen aus 3 Komponenten (Abb. 19a). Bei Steigerung der Meßempfindlichkeit treten an beiden Seiten symmetrisch zu den Hauptlinien - die g-Faktoren beider Spektren sind gleich - jeweils 3 weitere Komponenten auf (Abb. 19b). Die relativen Intensitäten in den Hauptkomponenten und in den Nebenlinien zeigen übereinstimmend das Verhältnis 1 : 2 : 1. Ebenso sind die aus Haupt- und Nebenlinien ermittelten Kopplungsparameter identisch, sie schwanken innerhalb der Fehlergrenze ($\pm$ 5 %) um den Wert 1,57 Gauß. Damit dürfte bewiesen sein, daß die Nebenlinien eine Aufspaltung des Hauptspektrums durch die

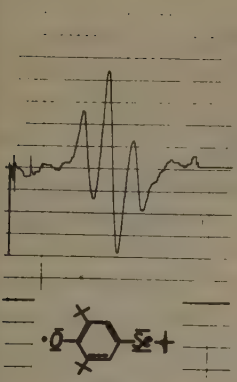


Abb. 19a

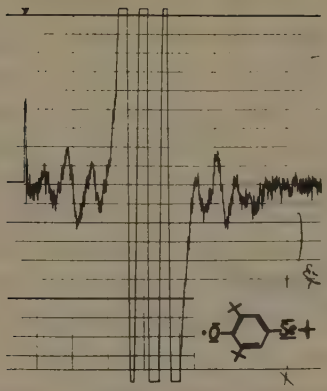


Abb. 19b

EPR-Spektrum von tert.-Butyl-[1-oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XXIIa) in Benzol (a = geringe Meßempfindlichkeit; b = verstärkte Meßempfindlichkeit)

Wechselwirkung des einsamen Elektrons mit einem weiteren magnetischen Kern sind.

Nachdem es somit bei dem Radikal XXIIa gelungen war, eine weitere Aufspaltung des EPR-Spektrums aufzufinden, erschien es wünschenswert, eine Verbindung zu untersuchen, die es ermöglicht, die auf Seite 54 postulierten Grenzformeln sowohl durch die Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Selenatom als auch mit den α-C-Protonen nachzuweisen. Daher wurde die Se-Isopropylverbindung XXIIIa vermessen.

Das EPR-Signal von XXIIIa besteht zunächst aus 6 Komponenten (Abb. 20a), was auf eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einsamen Elektrons sowohl an den m-Protonen des Aroxylkerns als auch an dem α-ständigen Proton der Isopropylgruppe zurückzuführen ist.

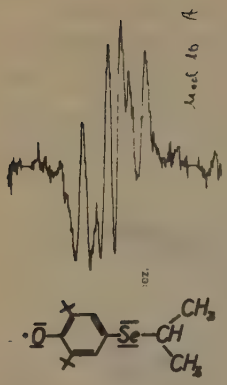


Abb. 20 EPR-Spektrum von Isopropyl-[1-oxyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)] -selenid (XXIIIa) in Benzol
(a = geringe Meßempfindlichkeit)
(b = verstärkte Meßempfindlichkeit)

Abb. 20a

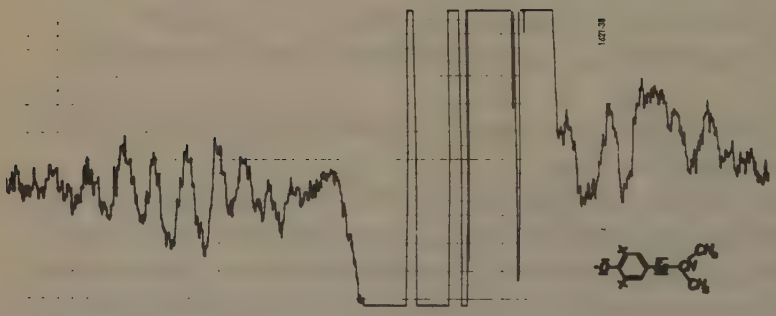


Abb. 20b

Bei Erhöhung der Meßempfindlichkeit treten an beiden Seiten symmetrisch zu den Hauptlinien jeweils weitere 6 Komponenten auf (Abb. 20b), die den Linien des Hauptspektrums hinsichtlich der relativen Intensitäten und Kopplungsparameter - für die meta-Protonen wurde 1,4, für das Methylproton 0,75 Gauß gefunden - entsprechen. Somit dürfte auch in diesem Falle die zusätzliche Aufspaltung des Hauptspektrums auf eine Wechselwirkung des freien Elektrons mit einem weiteren magnetischen Kern zurückzuführen sein.

Das Radikal XXIIIa ist sehr instabil, was einerseits durch die rasche Abnahme des EPR-Signals und andererseits durch das gleichzeitige Anwachsen eines offenbar durch ein paramagnetisches Zersetzungsprodukt hervorgerufenes zusätzliches Triplett, was bereits nach 1 Stunde gut erkennbar ist (vgl. den linken Teil der Abb. 20b) zum Ausdruck kommt.

Da die analogen Sauerstoff- und Thioätherradikale im EPR-Spektrum bei vergleichbarer Meßempfindlichkeit keinerlei derartig große, durch Isotope bedingte, Komponenten erkennen lassen[49], ist anzunehmen, daß die zusätzliche Aufspaltung bei den Radikalen XXa, XXIIa und XXIIIa auf das Isotop ^{77}Se zurückzuführen ist. Dies läßt auch das Intensitätsverhältnis von Hauptlinien zu Nebenlinien erkennen, das in solchen Fällen dem Konzentrationsverhältnis der im natürlichen Gemisch vorhandenen spinlosen Isotope zu dem ^{77}Se entsprechen muß[x]. Das gemessene Verhältnis der Linienintensitäten beträgt 10,6 bzw. 10,3 : 1. Die relativ große Abweichung der experimentellen Werte von dem theoretischen Verhältnis 12,16 : 1 findet durch die ^{13}C-Aufspaltung ihre einleuchtende Erklärung. Wie am 4-tert.-Butoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl nachgewiesen werden konnte[49], liegen ^{13}C- und ^{77}Se-Aufspaltung bei diesen Aroxylen im EPR-Spektrum an der gleichen Stelle, so daß die Intensität der Nebenlinien vergrößert wird, wodurch sich andererseits der Zahlenwert für das Intensitätsverhältnis verringert.

Die Kopplungsparameter für die ^{77}Se-Aufspaltung betragen 11,1 bzw. 10,5 Gauß. Als Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Se-Kern ergibt sich für ein reines 4s-Elektron unter Zugrundelegung einer 4s-Wasserstoffeigenfunktion mit Z_{eff} = 5,75 ein Wert von 2,96 x $\frac{1}{\pi a_0^3}$ der eine Aufspaltung von 288 Gauß bedeuten würde. Aus dem experimentell gemessenen

---

x) Entsprechend könnten auf diesem Wege unbekannte Konzentrationsverhältnisse von Isotopen mit verschiedenem Kernspin experimentell bestimmt werden.

a-Faktor ergibt sich diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu 0,114 x $\frac{1}{\pi a_0^3}$, d.h. eine Beimischung von 3,85 % eines 4s-Elektrons zum Radikal-π-Elektron am ^{77}Se. Somit können die untersuchten Aroxyle XXa - XXIIIa als mesomere Sauerstoff-Kohlenstoff-Selenradikale angesehen werden. Damit ist der erste exakte Nachweis für paramagnetisches Selen innerhalb organischer Verbindungen erbracht.

δ) Ausweitung der Mesomerie auf einen zweiten konjugationsfähigen Rest

$\delta\delta_1$) Elektronenoctett am Schwefel

Nachdem durch die Untersuchungen an den selenhaltigen Aroxylen XXa, XXIIa und XXIIIa eine Wechselwirkung des Einzelelektrons mit dem Schlüsselatom nachgewiesen werden konnte, bleibt nun noch die Frage zu klären, welcher Mechanismus dieser Beziehung zugrunde liegt. Die vorliegenden Ergebnisse reichen für eine eindeutige Entscheidung nicht aus, da einerseits die aliphatischen Thioäther, Sulfoxyde, Sulfone und Selenide Va, VIIa, Xa, XIIIa, XXa, XXIIIa durchweg linienreiche Spektren aufweisen, während bei den entsprechenden aromatischen Vertretern dieser Substanzklassen VIIIa, IXa, XIa, XIVa und XXIa nur die meta-Protonenaufspaltung zu finden ist. Das erste Phänomen läßt auf eine Beteiligung des p-ständigen Schlüsselatoms bzw. der benachbarten C- und H-Atome im Sinne einer erweiterten Radikalmesomerie schließen, während die Befunde in der aromatischen Substituentenreihe dem zu widersprechen scheinen und für die beobachtete Isotopenaufspaltung eher eine π-σ-Wechselwirkung aus dem Aroxylkern heraus möglich erscheinen lassen. Bei den analogen phosphorhaltigen Aroxylen tritt der gleiche Effekt auf[50]. Aufschluß über diese Problematik sollte die Untersuchung des Styrylthioäthers XXIVa bringen, da in diesem Falle sowohl α- als auch

ß-ständige Protonen, die durch eine mesomeriefähige Äthylenbindung verknüpft sind, als "Indikatoren" für die Spindichte des unkompensierten Elektrons vorliegen.

Das Radikal XXIVa unterscheidet sich schon optisch von allen bisher untersuchten Sulfiden und Seleniden, deren Lösungen tief rot sind. Die konzentrierte Lösung von XXIVa ist steingrau und beim Verdünnen läßt sich ein Dichroismus zwischen violett und grün deutlich erkennen. Das EPR-Spektrum zeigt 5 gut aufgelöste Komponenten mit der Aufspaltung von 1,30 Gauß. Dieses Ergebnis in Verbindung mit den relativen Intensitäten spricht für eine Wechselwirkung des Radikalelektrons mit 4 hinsichtlich der vorhandenen Spindichten äquivalenten Protonen, d.h. also die beiden meta-Stellungen und die α- und ß-Stellung sind gleichberechtigt. Zum Vergleich wurde die entsprechende gesättigte Verbindung XXVa vermessen. Die hier rote Radikallösung zeigt ebenfalls ein 5 Komponentenspektrum, da wiederum 4 "aktive" Protonen vorhanden sind. Die Linienabstände betragen jedoch 1,50 Gauß. Damit dürfte es außerordentlich wahrscheinlich sein, daß bei der ungesättigten Verbindung XXIVa eine Aufspaltung auch durch das zum Schwefel ß-ständige Proton hervorgerufen wird. Der exakte Nachweis hierfür läßt sich erbringen, wenn dieses Wasserstoffatom gegen Deuterium ausgetauscht wird, das infolge seines Kernspins I = 1 und des geringen magnetischen Kernmomentes von μ_I = 0,85647 keine Aufspaltung im EPR-Spektrum hervorrufen sollte. Tatsächlich besteht das Spektrum der deuterierten Verbindung XXVIa nur noch aus 4 Komponenten, was wohl als der eindeutigste,

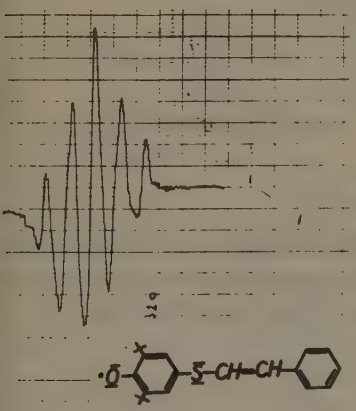


Abb. 21
EPR-Spektrum von 4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XXIVa) in Benzol

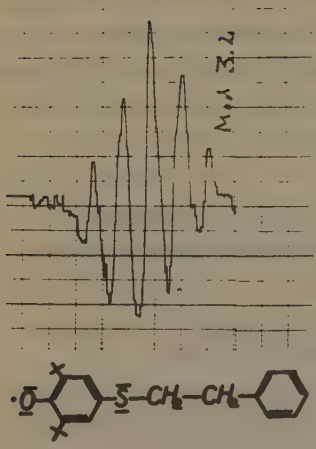


Abb. 22
EPR-Spektrum von 4-(ß-Phenyl-äthylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XXVa) in Benzol

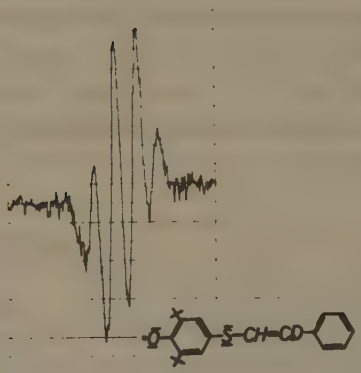
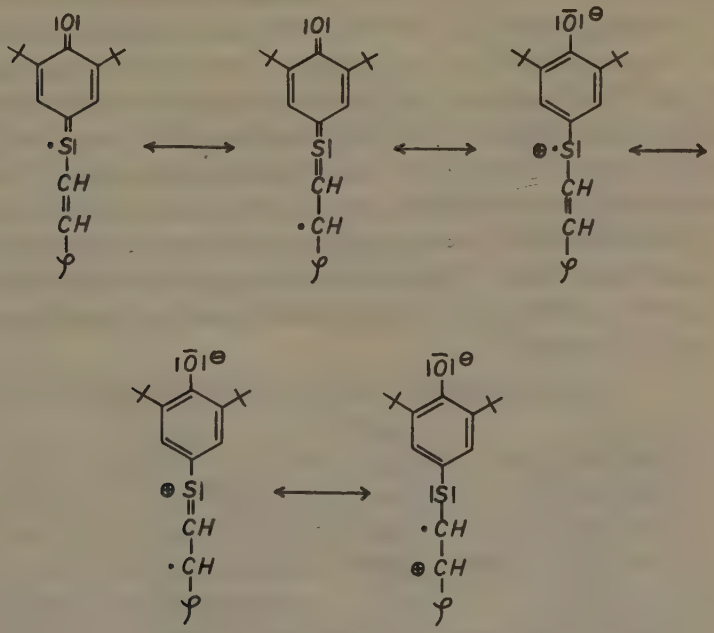


Abb. 23
EPR-Spektrum von 4-(ß-Deutero-ß-phenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XXVIa) in Benzol

exakte Beweis für eine endliche Spindichte des Einzelelektrons in der ß-Stellung sein dürfte. Überraschend ist auch die Größe ihres Betrages. Aus den gemessenen a-Faktoren geht wie bereits erwähnt hervor, daß die meta-Stellung des Aroxylringes und die ß-Position der ungesättigten Gruppierung gleichberechtigt sind. Gemäß der bekannten Beziehung[51]

$\varrho = \frac{a}{Q}$ mit $|Q| = 23$ Gauß ergibt sich für die freie Elektronendichte an den C-Atomen in den beiden verschiedenen Stellungen $\varrho = 5{,}6$ %. Auf Grund dieser Ergebnisse dürfte eine Mesomerie für das Anteiligwerden des para-Substituenten an dem Radikalzustand verantwortlich zu machen sein, denn eine derartig große Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien

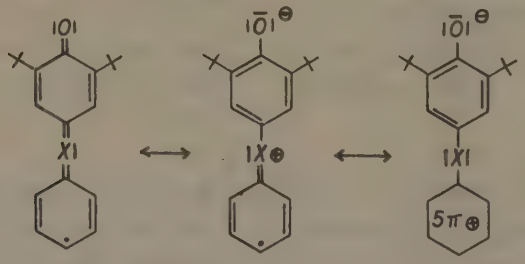
Elektrons an über 3-Bindungslängen entfernten Atomen läßt sich weder durch sterische Konstellation noch durch eine π -σ-Wechselwirkung befriedigend erklären. Es muß vielmehr durch den Einbau von schwefel- und selenhaltigen Gruppen in das Aroxylsystem eine Erweiterung des Resonanzhybrids im Sinne nachstehender Formulierungen angenommen werden.



Damit lassen sich auch die chemischen Befunde vereinbaren. Im Vergleich zum "blauen Aroxyl"[1] ist die Stabilität bei allen schwefelhaltigen Aroxylen gegenüber molekularem Sauerstoff wesentlich erhöht und die Reaktionsbereitschaft gegenüber Phenolen[52] und Oximen[53] stark vermindert.

Ferner werfen diese Ergebnisse auch etwas Licht auf das recht merkwürdige Verhalten der aromatischen Sulfide und Selenide. Wie bereits mehrfach erwähnt, konnte bei diesen Verbindungen eine Konjugation mit dem Phenylsubstituenten

nicht festgestellt werden. Aus den vorstehenden Untersuchungen geht hervor, daß einerseits der Schwefel kein "Radikalelektronenisolator" ist, sondern sehr wohl die Mesomerie über das p-ständige Schlüsselatom läuft. Andererseits beteiligt sich aber auch der Phenylrest in der Styrylmercaptogruppe nicht an der Konjugation, obwohl an dem ihm benachbarten Kohlenstoffatom eine Elektronendichte von 5,6 % nachgewiesen ist. Somit liegt es nahe, den Grund für das Ausbleiben einer Wechselwirkung bei dem Phenylrest selbst zu suchen, vermutlich dürfte seine hohe Resonanzenergie die Ursache sein. Es ist denkbar, daß diese Energieschwelle, die bei Einbeziehung des aromatischen Substituenten überwunden werden muß, durch den Energiegewinn, den das Gesamtmolekül durch Ausweitung einer Mesomerie erfährt, nicht kompensiert wird, so daß die Konjugation mit dem Aromaten im Grundzustand aus energetischen Gründen unterbleibt. Das bedeutet aber, daß die folgenden mit den bei Aroxylen allgemein gesammelten Erfahrungen[x] gut zu vereinbarenden Grenzstrukturen[xx]



X = S, Se und S-HC=CH

---

x) Am Grundzustand des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butylphenoxyls[44] ist die Beteiligung derartiger Strukturen nachgewiesen.

xx) Die o-chinoiden Formulierungen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

am Grundzustand der untersuchten Radikale nicht beteiligt sind[x]. Vielleicht repräsentieren diese mesomeren Formen - ähnlich wie beim Benzol diejenigen mit parallelen Spins - angeregte Zustände die z.B. durch optische Übergänge erhalten werden können. Eine experimentelle Überprüfung steht noch aus.

Hingegen konnte nachgewiesen werden, daß ein Substituent mit geringer Resonanzenergie (-CH=CH-φ = 5 kcal/Mol - also Styrol abzüglich Phenylrest -[54]) am Grundzustand des Radikals beteiligt ist, während ein solcher mit relativ großer Mesomerieenergie (36 kcal/Mol[54]) ohne Einfluß bleibt. Durch systematische Variation der Reste - z.B. durch Einbau von Furan oder Thiophen - anstelle von Phenyl lassen sich eventuell die energetischen Beziehungen zwischen Aroxyl und Substituent näher abschätzen. Bei den entsprechenden Phosphorverbindungen[50] dürfte mit ähnlichen Verhältnissen zu rechnen sein.

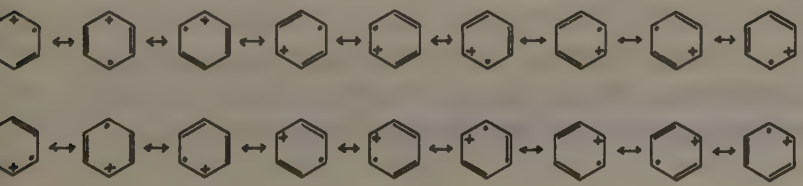
$\delta\delta_2$) Elektronendecett bzw. -dodecett am Schwefel

Es war naheliegend, auch die entsprechenden ungesättigten Sulfoxyde und Sulfone zu untersuchen, um eventuell tieferen Einblick in deren Einflußnahme auf das Radikalsystem zu erhalten und gegebenenfalls die am Thioäther gewonnenen Ergebnisse abzurunden.

Das Spektrum von XXVIIa besteht zunächst aus 5 Komponenten mit großer Linienbreite und einem nichtinterpretierbaren Intensitätsverhältnis. Offenbar wird die Aufspaltung,

---

x) Die Schreibweise 5π + stellt eine Abkürzung für folgende Verteilung der Elektronen und der positiven Ladung im Sinne einer Resonanz dar:



ebenso wie bei dem Thioäther XXIVa, durch 4 Protonen verursacht, jedoch scheinen sie nicht mehr äquivalent zu sein, was sich durchaus mit den bereits gesammelten Erfahrungen vereinbaren läßt, so daß ein unvollständig aufgelöstes Spektrum vorliegt. Da die Linienbreite unter anderem auch eine Funktion der Temperatur ist, wurde systematisch der Bereich zwischen -80° C und +80° C abgesucht, um die Auflösung zu verbessern. Bei +63° C ist die Breite hinreichend klein, um 8 Komponenten im Spektrum erkennen zu lassen. Aus den Kopplungsparametern von 1,6 und 0,95 Gauß geht hervor, daß 2 hinsichtlich der Spindichte des freien Elektrons verschiedene Protonen im Molekül vorhanden sind. Wahrscheinlich sind meta- und α-Protonen äquivalent, so daß deren Quartett durch das mit geringere Spindichte beteiligte ß-Proton verdoppelt wird. Diese Annahme läßt sich wieder durch Einführung von Deuterium prüfen. Bei dem Radikal

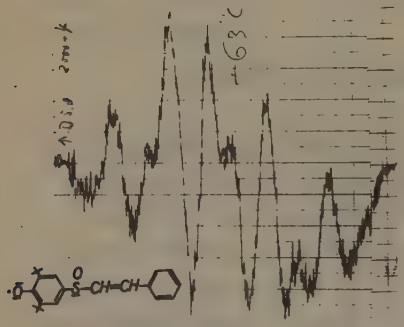


Abb. 24

EPR-Spektrum von 4-(ß-Phenyl-äthylensulfoxydo)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XXVIIa) in Benzol bei 63° C

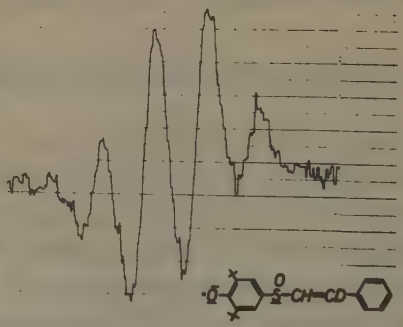


Abb. 25

EPR-Spektrum von 4-(ß-Deutero-ß-phenyl-äthylensulfoxydo)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XXVIIIa) in Benzol

XXVIIIa tritt nur noch das durch Kopplungsparameter von 1,4 Gauß gekennzeichnete Quartett auf, so daß die Interpretation des Spektrums von XXVIIa damit bestätigt wird.

Das EPR-Spektrum des Sulfonylphenoxyls XXIXa läßt deutlich 2 ineinander geschobene Tripletts erkennen.

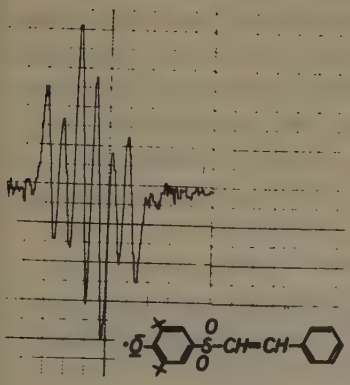


Abb. 26
EPR-Spektrum von 4-(ß-Phenyl-äthylensulfonyl)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XXIXa) in Benzol

Offenbar wird das allen Aroxylen gemeinsame 3 Linienspektrum (a = 2,3 Gauß) durch Beteiligung des α-Protons (a = 1,0 Gauß) verdoppelt. Eine weitere Aufspaltung konnte auch bei vergrößerter Auflösung nicht aufgefunden werden, so daß die Spindichte in der ß-Stellung praktisch Null ist. Die Kopplungsparameter für die Protonen in den verschiedenen Stellungen entsprechen weitgehend den bei den analogen gesättigten Verbindungen gefundenen Beträgen. Bei dem Sulfoxyd XXVIIa ist leider, da die Auflösungsgrenze des Gerätes erreicht wurde, zwischen meta- und α-Protonen nicht mehr zu unterscheiden, so daß der gemessene Wert von 1,4 Gauß wahrscheinlich ein Mittelwert zwischen der größeren Spindichte in der meta-Stellung und der kleineren am α-C-Atom ist. Davon abgesehen läßt sich klar erkennen, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons in der ß-Stellung beim Übergang vom Sulfid XXIVa (5,6 %) zum Sulfoxyd XXVIIa (4,1 %) zum Sulfon XXIXa (0 %) stark abnimmt. Ebenfalls sinken die Kopplungsfaktoren der α-Protonen in der gleichen Richtung, während die meta-Wasserstoffaufspaltungen ansteigen. Dieses Verhalten läßt sich wohl am besten erklären, wenn man zunächst eine induktive Verschiebung der Elektronendichte zu Ungunsten des dem Sauerstoff benachbarten Molekülteils annimmt. Diese Vorstellung wird auch durch die Ergebnisse bei den analogen Phosphorradikalen[50], bei denen nachgewiesen wurde, daß mit zunehmender

Positivierung des p-ständigen Schlüsselatoms, dessen Aufspaltung stark ansteigt, scheinbar gestützt. Allerdings lassen sich mit dieser Vorstellung weder die Änderungen der gefundenen Kopplungsparameter für die m-Protonen beim Übergang von den Sulfoxyden zu den Sulfonen noch die Übertragung der Elektronendichte auf die α- oder gar ß-Protonen erklären. Das systematische Studium der Sauerstoffverbindungen des Schwefels[24] hat gezeigt, daß die an sich geringe Pol[illegible] S-O-Bindung auf jeden Fall bei den Sulfoxyden größer ist als bei den Sulfonen, damit stehen auch die auf Seite 24 abgebildeten IR-Spektren in guter Übereinstimmung. Auf die vorliegenden Verhältnisse übertragen würde das aber bedeuten, daß die meta-Aufspaltungen sich ebenso verhalten müßten, während die Untersuchungen an den Radikalen Xa - XIVa und XXVIIa - XXIXa genau das Gegenteil ergeben haben.

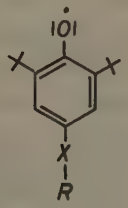
Zur Erklärung dieses Widerspruchs und zur Aufstellung eines einleuchtenden Elektronenübertragungsmechanismus gelangt man, wenn die für Atome der zweiten Periode energetisch günstig liegenden d-orbitals in die Betrachtungen eingeschlossen werden. Theoretisch wurde von verschiedenen Autoren[55] die Beteiligung derartiger Elektronenzustände an den Bindungen in Sulfoxyden und Sulfonen sichergestellt, da diese Bahnen im Ligandenfeld eine Kontraktion erfahren, was die Überlappung mit dem einsamen π-Elektron begünstigt. Mit dieser Annahme läßt sich nun ohne Weiteres die größere Aufspaltung bei den Sulfonen und die Wechselwirkung mit den α- und ß-Protonen erklären.

Jedoch gelingt mit diesem π-d-Mechanismus keine vollständige Interpretation aller experimentell gefundenen Effekte. Wenn für die Konjugation der Schwefel-Sauerstoff-Gruppierungen lediglich eine mesomere Beziehung verantwortlich ist, so müßte sehr wahrscheinlich eine Zunahme der Elektronendichte am p-ständigen Schlüsselatom sich auch auf die ihm benachbarten Alkylprotonen übertragen, offenbar ist aber gerade das umgekehrte der Fall. Diese Befunde in Verbindung mit dem am Thiolester XVIa (s. S.50) gemachten Erfahrungen lassen sich praktisch nur mit einer Beein-

flussung des Radikalelektrons durch eine gewisse Polarität am Schwefel erklären. Somit dürfte bei dem untersuchten Sulfoxyd- und Sulfonradikalen mit dem Vorliegen sowohl induktiver als auch mesomerer Beziehungen zwischen dem Substituenten und dem unkompensierten Elektron zu rechnen sein. Das bedeutet aber, daß durch die Anwesenheit eines unkompensierten Elektrons polare Anteile der Sauerstoff-Schwefel-Bindung offenbar im Gegensatz zu den entsprechenden diamagnetischen Verbindungen am Grundzustand maßgeblich beteiligt sind.

IV. Einfluß des p-ständigen Schlüsselatoms auf das Aroxylsystem

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe von Schwefel- und Selenhaltigen Aroxylen des Typs



X = O, S, Se

R = Kohlenwasserstoffreste,

untersucht. Die entsprechenden Sauerstoffverbindungen sind schon länger bekannt[36], sodaß jetzt eine hinsichtlich des p-ständigen Schlüsselatoms homologe Reihe von Verbindungen zum Vergleich der Wechselwirkungen zwischen Aroxylsystem und Substituenten zur Verfügung steht. In der Tabelle 2 sind einige physikalische Daten der Schlüsselatome und die ermittelten Kopplungsparameter der entsprechenden Radikale zusammengestellt.

Tabelle 2 p-ständiges Schlüsselatom und Aroxylsystem[x)]

Schlüssel-atom X	a_m	I	W_s	r	a_α
O	1,0	314	23	0,66	1,6
S	1,4	240	31	1,04	2,5
Se	1,6	225	-	1,17	1,6

x) a_m = Kopplungsparameter der m-Protonen [Gauß]

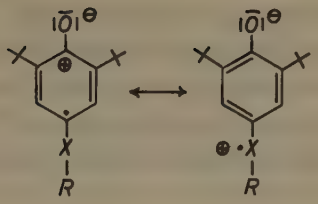
I = Ionisierungsenergie für $H_2X \longrightarrow H_2X^{\cdot\bullet}$ [kcal/Mol]

W_s = Resonanzenergie für das System [kcal/Mol]

r = kovalenter Radius

a_α = Kopplungsparameter der α-Protonen [Gauß]

Da die betrachteten Elemente alle zur sechsten Gruppe des Periodensystems gehören, zeigen die oben angegebenen Daten innerhalb der senkrechten Spalten nur mäßige Unterschiede, was auch durch die vergleichbaren Konfigurationen der äußere Elektronenschalen zu erwarten war. Interessant ist aber, daß sich auch die Kopplungsparameter der m-Protonen in den untersuchten Radikalen, die nur indirekt vom Schlüsselatom abhängen können, sich vernünftig mit den physikalischen Date der Elemente in anderen Verbindungen vereinbaren lassen. So fallen z.B. die Ionisierungsenergien der Wasserstoffverbindungen mit steigendem Atomgewicht ab, was bedeutet, daß in dieser Richtung die Abspaltung eines Elektrons aus den ungebundenen Paaren des Schlüsselatoms erleichtert wird. Eine Analogie bei den Radikalen läßt sich etwa durch folgende Formulierung andeuten, d.h. mit wachsender Ordnungszahl des Schlüsselatoms sollte die Beteiligung etwa der



obenstehenden polaren Struktur am Grundzustand des Radikals zunehmen, was in gewissem Sinne eine Verzerrung des Aroxyl-resonanzsystems in Richtung auf den Substituenten und damit ein Ansteigen der Elektronendichte in der m-Stellung bewirkt.

Die Resonanzenergien bei den quasiaromatischen 5-Ringen[x] die bis zu einem gewissen Grade als Ausdruck für die Bereitwilligkeit des Schlüsselatoms seine freien Elektronenpaare einem Konjugationssystem zur Verfügung zu stellen, angesehen werden können, steigen ebenfalls gleichsinnig mit den Kopplungsparametern in der m-Stellung an. Somit befinden sich die Ergebnisse der Elektronenresonanzuntersuchungen in guter Übereinstimmung mit den durch andere Experimente gesammelten Erfahrungen. Daher dürfte die Annahme, daß es sich bei der Wechselwirkung des p-ständigen Schlüsselatoms mit dem Aroxylsystem in den Äther-, Thioäther- und Selenidradikalen um einen π- π-Konjugationsmechanismus handelt, eine weitere Stütze erfahren.

Die Aufspaltung der α-Protonen zeigt keinen so einsinnigen Anstieg mit den wachsenden Ordnungszahlen der Schlüsselatome wie sie für die m-Stellung aufgefunden werden konnte. Es ist

---

x) Selenophen ist infolge seiner nicht planaren Struktur[56] und der beträchtlichen Se-C-Atomabstände kein vergleichbarer Quasiaromat.

denkbar, daß sich hier schon der Einfluß der kovalenten Radien bemerkbar macht, denn sicher ist die wesentlich ungünstigere Überlappung eines π-Elektrons mit den Quasi-π-elektronen der $-C\equiv H_3$-Gruppe gegen eine Vergrößerung der Bindungsabstände viel empfindlicher als die echte π-π-Konjugation zwischen Aroxylrest und Heteroatom.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei der Herstellung der zu den EPR-Messungen benötigten Phenole wurden zwei ungewöhnliche Reaktionen aufgefunden. Einmal handelt es sich um die Umwandlung des Disulfids III unter dem Einfluß von einer methanolischen Kaliumhydroxydlösung in den symmetrischen Thioäther II und zum anderen um die Reaktion der Phenolthioäther V - IX mit Chloramin T bei der überraschenderweise ein Chinoniminderivat entsteht.

Durch die quantitative Auswertung der EPR-Spektren des Radikals Va, das in Lösung als Gleichgewicht zwischen monomerem Radikal und seinem Dimeren vorliegt, gelang es erstmalig, die Dissoziationsenergie eines solchen Systems mit Hilfe der Elektronenresonanz zu ermitteln.

Bei der Hyperfeinstrukturuntersuchung der durch Alkylmercaptogruppen substituierten Aroxyle Va und VIIa wurden durch die Aufspaltung der zum Schwefel α-ständigen Protonen, die ersten Anzeichen für eine Wechselwirkung des Substituenten mit dem Radikalelektron gefunden. Da bei den entsprechenden aromatischen Thioäthern VIIIa, IXa der Nachweis für die Ausdehnung der Radikalmesomerie auf den Phenylrest nicht erbracht werden konnte, mußten die EPR-Messungen auf analoge Sulfoxyde Xa und XIa und Sulfone XIIIa und XIVa ausgedehnt werden. Dabei konnten die aus den Sulfiden gewonnenen Ergebnisse bestätigt werden, darüber hinaus ergab es sich, daß offenbar die Verteilung des unkompensierten Elektrons über das Gesamtmolekül durch die Elektronenkonfiguration des Schwefelatoms beeinflußt wird. Auf Grund

der gemessenen Kopplungsparameter und gestützt durch die IR-Spektren der den Radikalen zugrunde liegenden Phenole erschien eine induktive Wechselwirkung möglich. Die EPR-Spektren einer andersartigen Verbindung mit positiv induziertem Schwefel, des Thiolesters XVIa, die zur Stützung dieser Annahme ausgemessen wurden, ließen sich mit den an den Sulfoxyden und Sulfonen gewonnenen Befunden vereinbaren.

Nachdem so eine Abhängigkeit der Radikalmesomerie von dem Substituenten sichergestellt war, wurden über Schwefelatome verbrückte Doppelradikale IIIa und IVa untersucht, um die Möglichkeit eines Elektronentransports über das Schwefelatom zu prüfen. Die physikalischen und chemischen Resultate lassen sich so interpretieren, daß es über die Brückenatome zu einer Kompensation der beiden Einzelelektronen kommt, daß also in einem wenn auch sehr kurzlebigen Zwischenzustand der Schwefel Träger eines "odd-Elektrons" ist. Das Vorliegen von Doppelradikalen, das eine unerläßliche Voraussetzung für diese Ausdeutung der experimentellen Ergebnisse ist, konnte durch die Untersuchung der unsymmetrischen Verbindung XIIa gesichert werden.

Das Vorhandensein eines unkompensierten Elektronenanteils am Schlüsselatom bei den stabilen Radikalen läßt sich nur durch Einbau von Isotopen mit einem Kernspin exakt nachweisen. Da ^{33}S aus finanziellen Gründen nicht in Frage kam, wurde auf ^{77}Se, das im natürlichen Gemisch vorhanden ist ausgewichen. Bei den Radikalen XXa, XXIIa und XXIIIa konnte ein Isotopenspektrum aufgefunden und damit eine endliche Spindichte des freien Elektrons am Schlüsselatom exakt nachgewiesen werden.

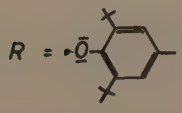
Bei den aromatischen Selenverbindungen trat der schon bei den entsprechenden schwefelhaltigen Phenoxylen beobachtete Effekt, daß der Phenylsubstituent nicht an der Radikalmesomerie anteilig ist, ebenfalls auf, sodaß die Frage geprüft werden mußte, ob das Schlüsselatom über eine π-σ-Wechselwirkung oder im Sinne einer Mesomerie zum

partiellen Träger des Einzelelektrons wird. Dies gelang durch Untersuchung des Styrylmercaptophenoxyls XXIVa. Sein 5-Komponentenspektrum läßt sich nur interpretieren, wenn eine endliche Spindichte am ß-C-Atom vorhanden ist, was aber seinerseits nur durch eine Mesomerie über den Schwefel hinweg zu erklären ist. Durch Austausch des ß-ständigen Wasserstoffs gegen Deuterium konnten diese Vorstellungen gestützt werden.

Die Untersuchungen an den ungesättigten Sulfoxyden XXVIIa und XXVIIIa sowie dem Sulfon XXIXa erbrachten eine Bestätigung und Vertiefung der an den Sulfiden gewonnenen Ergebnisse. Darüber hinaus war es möglich, verfeinerte Vorstellungen über die Art der Beeinflussung des Radikalelektrons durch die Substituenten zu gewinnen. Aus der Summe der Untersuchungsergebnisse kann mit einiger Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß bei den vorliegenden Radikalen die Substituentenatome Schwefel und Selen durchaus in der Lage sind, eine ungerade Anzahl von Elektronen in ihren äußeren Schalen im Grundzustand aufzunehmen, wenn die energetischen Voraussetzungen, wie zum Beispiel in den untersuchten Fällen durch Angliederung an das Hilfsradikalsystem der "Aroxyle", gegeben sind. Somit können die neuen Phenoxyle als Mesomere Sauerstoff-Kohlenstoff-Schwefel- bzw. Selen-Radikale angesehen werden, womit der erste Nachweis eines spinmäßig nicht kompensierten s-Elektronenanteils am Kern der p-ständigen Schlüsselatome erbracht ist, d.h. mit anderen Worten, die Existenz von organischen Schwefel- und Selenradikalen konnte exakt nachgewiesen werden.

Tab. 3 EPR-spektroskopische Daten der hergestellten Ph

Nr.	Struktur	Linien-breite	Komponente. experi.	Kopplungsparam meta	α	β
IIIa	R–S–S–R	0,51	3	1,6	-	-
IVa	R–S–R	0,47	3	1,4	-	-
Va	R–S–CH_3	0,38	9	1,4	2,5	-
VIa	R–S–$C(CH_3)_3$	0,41	3	1,4	-	-
VIIa	R–S–$(CH_2)_3CH_3$	0,58	9	1,3	1,8	-
VIIIa	R–S–C_6H_5	0,45	3	1,4	-	-
IXa	R–S–C_6H_4–$N(CH_3)_2$	0,6	3	1,25	-	-
Xa	R–SO–CH_3	0,82	6	1,8	1,8	
XIa	R–SO–C_6H_5	0,61	3	2,1	-	-
XIIa	R–S–SO_2–R	0,53	4	3,4 x)	-	-
XIIIa	R–SO_2–CH_3	0,35	11	2,2	1,7	-
XIVa	R–SO_2–C_6H_5	1,04	3	2,3	-	-
XVIa	R–SOC–CH_3	0,86	3	1,9	-	-
XXa	R–Se–CH_3	0,75	6(9)	1,57	1,57	-
XXIa	R–Se–C_6H_5	0,55	3	1,6	-	-
XXIIa	R–Se–$C(CH_3)_3$	0,61	3(9)	1,6	-	-
XXIIIa	R–Se–$CH(CH_3)_2$	0,47	6(18)	1,4	0,75	-
XXIVa	R–S–CH=CH–Y	0,41	5	1,30	1,30	1,30
XXVa	R–S–CH_2–CH_2–Y	0,43	5	1,50	1,50	-
XXVIa	R–S–CH=CD–Y	0,55	4	1,40	1,40	0
XXVIIa	R–SO–CH=CH–Y	0,43	8	1,6	1,6	0,95
XXVIIIa	R–SO–CH=CD–Y	0,51	4	1,4	1,4	0
XXIXa	R–SO_2–CH=CH–Y	0,53	6	2,3	1,0	0



x) Gesamtaufspaltung

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

Alle Arbeiten mit den Radikalen wurden unter Reinstickstoff durchgeführt. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde der von F.Meyer und G.Ronge[57] beschriebene Reinigungsturm benutzt.

Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden unter Stickstoff mit Natriumdraht unter Zusatz von Benzophenon bis zum Auftreten der blauen Ketylfarbe gekocht und nach Abdestillieren in gutverschlossenen Gefäßen über Natriumdraht aufbewahrt. Das benötigte sauerstoffreie Wasser wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt und unter Reinstickstoff erkalten gelassen.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich - falls nicht anders angegeben - auf Rohprodukte.

II. Herstellung der Ausgangsphenole

Da alle untersuchten schwefelhaltigen Phenole aus dem 4-Rhodano- bzw. 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol und dem Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfid gewonnen wurden, werden die Herstellungsmethoden für diese Verbindungen zunächst beschrieben.

4-Rhodano-2,6-di-tert.-butyl-phenol[15] (I)

Zu einer intensiv gerührten Mischung von 70 g (0,34 Mol) 2,6-Di-tert.-butyl-phenol und 120 g (1,24 Mol) Kaliumrhodanid in 500 ml mit Kaliumbromid gesättigtem Methanol werden unter Eiskühlung tropfenweise 54 g (0,34 Mol) Brom ebenfalls in Methanol, das mit Kaliumbromid gesättigt ist, zugegeben. Anschließend wird der Rührer abgeschaltet, der Ansatz bleibt 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Danach wird mit etwa der gleichen Menge Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abziehen des vorher getrockneten Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbe Kristallmasse. Zweimaliges Umlösen mit Petroläther (Kp : 50 - 70°) ergibt nahezu farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 59 - 62°. Die Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Phenol, beträgt 50 % der Theorie (45 g).

5,051 mg Subst. : 12,695 mg CO_2, 3,700 mg H_2O

10,298 mg Subst. : 9,040 mg $BaSO_4$

3,043 mg Subst. : 0,175 ccm N(32° 723 Torr)

$C_{15}H_{21}NOS$ (263,3) Ber. C 68,41 H 8,04 S 12,16 N 5,32

Gef. C 68,58 H 8,20 S 12,05 N 5,49

Die Überführung des Rhodanophenols in die entsprechende Mercapto-Verbindung gelingt durch Reduktion mit Zinkstaub sowohl im sauren als auch im basischen Milieu.

4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II)

(Alkalische Reduktion) :

In einem Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler und Rührer versehen ist, werden 18 g (0,068 Mol) 4-Rhodano-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) in 300 ml 10 %iger wäßriger Natriumcarbonatlösung suspendiert und unter Erwärmen mit 24 g (0,37 Mol) Zinkstaub portionsweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird so lange am Rückflußkühler bei Siedehitze gehalten, bis kein Ammoniak mehr abgespalten wird, dies ist nach etwa 48 Stdn. der Fall. Anschließend stellt man mit halbkonzentrierter Salzsäure sauer und erhitzt nochmals 2 Stdn. unter Rückfluß. Das erkaltete Gemisch wird mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Trocknen und Destillieren der organischen Phase hinterbleibt eine weiße feste Masse, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) gereinigt werden kann. Ausbeute 6 g (39 % der Theorie) Schmp. : 84 - 85°.

4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (II)

(Saure Reduktion) :

In einem mit Rührer versehenen Kolben werden 18 g (0,068 Mol) 4-Rhodano-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) in 300 ml Methanol gelöst und mit 24 g (0,37 Mol) Zinkstaub versetzt. Danach fügt man tropfenweise 100 ml konz. Salzsäure zu. Aus dem Reaktionsgemisch entweicht Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Der Ansatz wird einige Stdn. gerührt, nun verdünnt man mit etwa 300 ml Wasser und extrahiert mit Äther. Der nach dem Abdestillieren hinterbleibende Rückstand kann durch

Umlösen mit Petroläther (Kp. : 50 - 70°) gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt bei dieser Reaktion 14 g (86 % der Theorie) Schmp. : 84 - 85°.

4,985 mg Subst. : 12,920 mg CO_2 4,190 mg H_2O

9,310 mg Subst. : 9,090 mg $BaSO_4$

$C_{14}H_{22}OS$ (238,2) Ber. C 70,55 H 9,31 S 13,42

Gef. C 70,76 H 9,41 S 13,41

Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfid (III)

30 g (0,114 Mol) 4-Rhodano-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) werden in 1000 ml 10 %iger Kalilauge im Stickstoffstrom am Rückfluß so lange erhitzt, bis aus dem Reaktionsgemisch kein Ammoniak mehr entweicht, dies ist etwa nach 10 Tagen der Fall. Nach beendeter Umsetzung wird das feste gelbe Disulfid abgesaugt, in Äther aufgenommen, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Destillationsrückstand wird zweimal aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) umkristallisiert. Ausbeute 20 g (75 % der Theorie). Das reine Disulfid (II) schmilzt zwischen 145 und 146°.

4,328 mg Subst. : 11,195 mg CO_2 3,460 mg H_2O

10,085 mg Subst. : 9,920 mg $BaSO_4$

$C_{28}H_{42}O_2S_2$ (474,6) Ber. C 70,85 H 8,92 S 13,49

Gef. C 70,57 H 8,95 S 13,50

248,2 mg Subst. (in Anisol) : 13,2 ccm CH_4 (24°, 738 Torr)
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 11,6 Gef. CH_4 11,8 (101 % der Theorie).

Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-sulfid (IV)

Dieser symmetrische Thioäther kann entweder aus dem Rhodanid I oder aus dem Disulfid III durch Behandlung mit methanolischer Kalilauge hergestellt werden. Da in beiden Fällen die Reaktionsbedingungen gleich sind, wird hier nur die Umsetzung des Disulfids ausführlich beschrieben.

In 300 ml 10 %iger methanolischer Kalilauge, die vorher 2 Stdn., unter Stickstoff am Rückfluß erhitzt worden war, werden 10 g (0,021 Mol) des Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfids gegeben. Danach erhitzt man das Reaktionsgemisch etwa 20 Stdn. auf Siedetemperatur und läßt während dieser Zeit langsam Stickstoff durch den Ansatz strömen. Die erkaltete tiefbraune Lösung wird mit verdünnter Salzsäure sauergestellt und gekühlt, wobei die dunkle Farbe sich aufhellt. Nach einiger Zeit scheiden sich Kristalle aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Durch Umlösen aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) kann der Thioäther gereinigt werden. Ausbeute 5 g (53 % der Theorie). Schmp. : 135 - 136°.

4,980 mg Subst. : 13,900 mg CO_2 4,210 mg H_2O

10,452 mg Subst. : 5,470 mg $BaSO_4$

$C_{28}H_{42}O_2S$ (442,7) Ber. C 75,99 H 9,56 S 7,24

Gef. C 76,16 H 9,49 S 7,19

161,5 mg Subst. : 15,1033 g Benzol, K 5,1 , t = 0,124°

Mol.-Gew. 442 (nach Beckmann in Benzol)

198,6 mg Subst. (in Anisol) : 22,6 ccm CH_4 (23°, 736 Torr)

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:
Ber. CH_4 20,0 Gef. CH_4 20,2 (101 % der Theorie).

a) Alkyl-, Aryl- und Acylthioäther

1. 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (V)

5 g (0,021 Mol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol werden in 100 ml absolutem Äther gelöst und bei Raumtemperatur mit 60 ml einer 0,5 molaren (0,03 Mol) ätherischen Diazomethanlösung tropfenweise versetzt. Nach etwa 2 Stdn. zerstört man das überschüssige Diazomethan mit Säure, filtriert vom etwa entstandenen Polymethylen ab und schüttelt die ätherische Lösung mit 2n Natronlauge gut durch. Anschließend wäscht man so lange mit Wasser, bis beide Phasen sich leicht trennen und völlig klar bleiben. Danach wird die ätherische Lösung getrocknet und destilliert. Es hinterbleibt ein schwach gelbgefärbter Rückstand, der durch Umkristallisation aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) gereinigt werden kann. Schmp. : 71 - 73°. Ausbeute 5 g (96 % der Theorie).

4,898 mg Subst. : 12,814 mg CO_2 4,240 mg H_2O

10,413 mg Subst.: 9,420 mg $BaSO_4$

$C_{15}H_{24}OS$ (252,2) Ber. C 71,39 H 9,59 S 12,68

Gef. C 71,49 H 9,69 S 12,43

397,73 mg Subst. : 8,7178 g Benzol, K 5,1, t = 0,978°
Mol.-Gew. 234 (nach Beckmann in Benzol)

405,9 mg Subst. (in Anisol) : 40,0 ccm CH_4 (20°, 735 Torr)
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:
Ber. CH_4 35,9 Gef. CH_4 36,0 (100,4 % der Theorie).

2. 4-tert.-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (VI)

α) durch Umsetzung von II mit Isobutylen

10 g (0,042 Mol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) werden in einem zylindrischen Gefäß, in dessen Boden zur Gaseinleitung eine Fritte eingesetzt ist, geschmolzen und mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, die vorher mit Ammonsulfat gesättigt wird, versetzt. In diese Mischung leitet man bei 110 - 120° einen langsamen Strom von Isobutylen 8 Stdn. ein und sorgt z.B. durch Anwendung eines Vibro-Mischers für eine möglichst feine Verteilung des Gases in der Schmelze. Das in der Kälte dickflüssige Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen mit 2n Natronlauge geschüttelt, gewaschen, getrocknet und destilliert, es hinterbleibt eine ölige Substanz, die oft erst nach Tagen kristallisiert werden kann.

Es ist vorteilhaft, diese Kristalle vor dem Umlösen mit Petroläther (Kp. : 50 - 70°) auf einem Tonteller abzupressen. Das reine farblose Produkt schmilzt bei 96 - 98°, die Ausbeute beträgt 6 g (50 % der Theorie).

ß) durch Umsetzung von II mit tert.-Butylbromid

2,4 g (10 mMol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) II werden in einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben in 30 ml absolutem Äther gelöst und die Lösung unter Durchleiten von Stickstoff zum Sieden erhitzt. Dazu fügt man langsam 20 mMol n-Butyllithium in etwa 20 ml Petroläther, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, den man durch intensives Rühren suspendiert. Zu dieser Mischung werden nun etwa das Doppelte der berechneten Menge tert.-Butylbromid gegeben. Nach 3 Stdn. läßt man den Ansatz abkühlen, versetzt mit Äther und Wasser und trennt die beiden Phasen. Die organische Schicht wird mit 2n Natronlauge und dann mit Wasser geschüttelt, bis die Waschflüssigkeit klar abläuft. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abgezogen, der farblose ölige Rückstand kristallisiert alsbald in der Kälte aus. Durch Umlösen aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) kann die Substanz gereinigt werden. Ausbeute 1,2 g (41 % der Theorie). Die nach den beiden verschiedenen Verfahren hergestellten Verbindungen sind identisch.

5,139 mg Subst. : 13,885 mg CO_2 4,600 mg H_2O

9,973 mg Subst. : 7,600 mg $BaSO_4$

$C_{18}H_{30}OS$ (294,5) Ber. C 73,40 H 10,27 S 10,89

Gef. C 73,72 H 10,02 S 10,47

82,65 mg Subst. : 9,1974 g Benzol, K 5,1, t = 0,152°

Mol.-Gew. 283,5 (nach Beckmann in Benzol)

277,9 mg Subst. (in Anisol) : 24,6 ccm CH_4 (24°, 736 Torr)

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 20,6 Gef. CH_4 21,9 (103 % der Theorie).

3. 4-n-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol (VII)
4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol (VIII)
4-(p-Dimethylamino-phenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol (IX)

Diese Thioätherphenole können durch Umsetzung des Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfids (III) mit metallorganischen Verbindungen[18] hergestellt werden. Das Disulfid III entsteht, abgesehen von der oben beschriebenen Synthesemöglichkeit, durch Luftoxydation von 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) in ammoniakalischer alkoholischer Lösung praktisch quantitativ. Nach beendeter Reaktion wird es mit halbkonzentrierter Salzsäure ausgefällt und durch Umkristallisation aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) gereinigt. Schmp. : 145 - 146°.

α) durch Umsetzung von III mit den entsprechenden Grignardverbindungen[x]

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wird aus 6 g (0,25 Mol) Magnesium und 39 g (0,25 Mol) Brombenzol eine ätherische Grignard-Lösung hergestellt. Dazu läßt man bei Siedetemperatur langsam unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff 38 g (0,08 Mol) Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfid in absolutem Äther gelöst fließen. Nach beendeter Zugabe wird das

---

x) Zur Synthese von IX wird statt Äther Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet. Vor der Hydrolyse muß deshalb in diesem Falle Benzol zugegeben werden, um eine Trennung in zwei Phasen zu ermöglichen.

Reaktionsgemisch noch eine weitere Stde. erhitzt und bleibt dann über Nacht stehen. Nun wird mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert und die wäßrige Phase abgetrennt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird zur Entfernung des entstandenen 4-Mercapto-2,6-ditert.-butyl-phenols 5mal mit 2n Natronlauge ausgeschüttelt, nochmals gewaschen und getrocknet. Aus der wäßrigen Phase kann nach Luftoxydation die Hälfte des eingesetzten Disulfids - wie unten ausführlich beschrieben - zurückgewonnen werden. Von der ätherischen Lösung werden durch Destillation alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der hinterbleibende schwach gelbliche Rückstand kann durch Umkristallisation aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) gereinigt werden.

ß) durch Umsetzung von III mit Organolithiumverbindungen

Da bei der Einwirkung von Lithium auf p-Brom-dimethylanilin kein einheitliches Reaktionsprodukt entsteht, lassen sich auf diesem Wege nur die n-Butylmercapto- und Phenylmercaptoverbindungen herstellen.

In einem Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen ist, werden 10 g (0,021 Mol) des Disulfids (III) in absolutem Äther gelöst und unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes am Rückfluß erhitzt. Gleichzeitig läßt man unter Rühren tropfenweise 0,09 Mol Lithiumverbindung zulaufen. Es fällt zunächst ein gelber Niederschlag aus, der mit dem Fortschreiten der Reaktion allmählich farblos wird. Nachdem die gesamte Menge an metallorganischer Verbindung zugefügt ist, erhitzt man noch eine weitere Stde. und läßt dann abkühlen. Nun wird mit Wasser versetzt und die beiden Phasen getrennt. Die organische Schicht schüttelt man mit 2n Natronlauge und wäscht sie so lange nach, bis das Waschwasser völlig klar bleibt. Danach wird sie

getrocknet und der Äther durch Destillation entfernt. Die zurückbleibende Kristallmasse reinigt man durch Umlösen mit Petroläther (Kp. : 50 - 70°), bis der Schmelzpunkt konstant bleibt.

Durch die mit dem Waschwasser vereinigte wäßrige, alkalische Phase wird zur Rückoxydation des entstandenen Thiophenols 5 Stdn. Luft durchgeleitet. Alsbald fällt ein gelber Niederschlag aus, den man nach Beendigung der Umsetzung in Äther aufnimmt. Die ätherische Lösung wird gewaschen, getrocknet und destilliert. Der Rückstand ist Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfid, das auf diesem Wege praktisch zur Hälfte zurückgewonnen werden kann.

4-n-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol (VII)

Ausbeute: 5,1 g (82 % der Theorie), Schmp. : 54 - 55°.

4,7550 mg Subst. : 12,835 mg CO_2 4,330 mg H_2O

10,917 mg Subst. : 8,500 mg $BaSO_4$

$C_{18}H_{30}OS$ (294,5) Ber. C 73,40 H 10,27 S 10,89

Gef. C 73,65 H 10,19 S 10,68

120,81 mg Subst. : 8,5957 g Benzol, K 5,1, t = 0,259°
Mol.-Gew. 280,0 (nach Beckmann in Benzol)

104,4 mg Subst. (in Anisol) : 9,6 ccm CH_4 (22,5°, 728,3 Torr)
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 7,97 Gef. CH_4 8,5 (106 % der Theorie).

4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol (VIII)

Ausbeute: 4,5 g (68 % der Theorie), Schmp. : 99 - 101°

4,939 mg Subst. : 13,885 mg CO_2 3,650 mg H_2O
9,916 mg Subst. : 7,290 mg $BaSO_4$

$C_{20}H_{26}OS$ (314,5) Ber. C 76,38 H 8,33 S 10,04
Gef. C 76,71 H 8,27 S 10,09

174,3 mg Subst. : 9,1765 g Benzol, K 5,1, t = 0,326°

Mol.-Gew. 300,4 (nach Beckmann in Benzol)

431,2 mg Subst. (in Anisol) : 33,8 ccm CH_4 (22°, 737,2 Torr

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:
Ber. CH_4 30,7 Gef. CH_4 30,3 (98,8 % der Theorie).

4-(p-Dimethylamino-phenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol (IX)

Ausbeute: 5,2 g (69 % der Theorie), Schmp. : 187 - 189°

4,125 mg Subst. : 11,13 mg CO_2 3,14 mg H_2O
3,169 mg Subst. : 0,122 ccm N_2 (29°, 719 Torr)
9,352 mg Subst. : 5,940 mg $BaSO_4$

$C_{22}H_{31}NOS$ (357,4) Ber. C 73,91 H 8,74 N 3,92 S 8,95
Gef. C 73,62 H 8,52 N 4,12 S 8,72

124,8 mg Subst. : 12,332 g Benzol, K 5,1, t = 0,150°
Mol.-Gew. 344 (nach Beckmann in Benzol)

274,5 mg Subst. (in Anisol) : 18,0 ccm CH_4 (25°, 740 Torr)
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 17,5 Gef. CH_4 16,5 (96 % der Theorie).

4. Sulfoxyde, Thiosulfonsäureester

Das 4-Methylmercapto- und das 4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol (V) und (VIII) lassen sich mit Perhydrol wie folgt in die entsprechenden Sulfoxyde überführen[19].

0,012 Mol des Thioäthers werden mit 0,012 Mol Perhydrol übergossen. Danach fügt man so viel Eisessig zu, bis eine klare Lösung entsteht. Das Reaktionsgemisch bleibt 4 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen. Danach wird es in Wasser eingetragen und der ausgefallene Niederschlag in Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert. Der farblose Rückstand läßt sie aus Benzol umkristallisieren. Die Ausbeuten liegen bei über 90 % der Theorie.

4-Methansulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenol (X)

Schmp. : 167° unter Zersetzung

4,930 mg Subst. : 12,170 mg CO_2 3,860 mg H_2O

10,491 mg Subst. : 8,880 mg $BaSO_4$

$C_{15}H_{24}O_2S_1$ (268,20) Ber. C 67,17 H 9,10 S 11,95

Gef. C 67,38 H 8,76 S 11,62

99,5 mg Subst. : 9,1667 g Benzol, K 5,1, t = 0,202°

Mol.-Gew. 275 (nach Beckmann in Benzol).

4-Benzolsulfoxydo-2,6-di-tert.-butyl-phenol-(1) (XI)

Schmp. : 131 - 134° unter Zersetzung

5,001 mg Subst. : 13,305 mg CO_2 3,550 mg H_2O

10,506 mg Subst. : 7,160 mg $BaSO_4$

$C_{20}H_{26}O_2S$ (330,5) Ber. C 72,68 H 7,93 S 9,70

Gef. C 72,58 H 7,95 S 9,40

130,8 mg Subst. : 8,6265 g Benzol, K 5,1, t = 0,220°

Mol.-Gew. 345 (nach Beckmann in Benzol)

Setzt man das Disulfid III unter den oben beschriebenen Bedingungen mit Perhydrol im Verhältnis 1 : 2 um, so entsteht praktisch quantitativ [1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-benzol-thiosulfonsäure-(4)]-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-ester (XII). Die Verbindung läßt sich durch Umlösen aus Cyclohexan reinigen, Schmp. : 163 - 164° unter Zersetzung.

4,062 mg Subst. : 9,890 mg CO_2 3,15 mg H_2O

4,807 mg Subst. : 1,87 ccm n/50 Jod

$C_{28}H_{42}S_2O_4$ (506,62) Ber. C 66,38 H 8,36 S 12,63

Gef. C 66,44 H 8,68 S 12,45

153,0 mg Subst. : 9,8021 g Benzol, K 5,1, t = 0,163°

Mol.-Gew. 499 (nach Beckmann in Benzol).

5. Versuche zur Herstellung von Sulfiniminen[23)]

0,004 Mol Thioätherphenol (V,VI,VIII,IX,XXIV) werden in wenig Äthanol gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 0,006 Mol (1,66 g) Chloramin T in 50 %igem Äthanol. Nach anfänglicher Dunkelfärbung der Mischung kristallisiert nach einiger Zeit eine orangegelbe Substanz in feinen Nädelchen aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und durch Umlösen aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) gereinigt.
Ausbeute an reinem Produkt ca. 40 % der Theorie, Schmp. 182°.

5,190 mg Subst. : 12,890 mg CO_2 3,400 mg H_2O

3,052 mg Subst. : 0,109 ccm N

9,756 mg Subst. : 6,120 mg $BaSO_4$

$C_{21}H_{27}NO_3S$ (373,4) Ber. C 67,54 H 7,29 N 3,75 S 8,56
Gef. C 67,76 H 7,33 N 3,90 S 8,61

146,3 mg Subst. : 8,7593 g Benzol, K 5,1, t = 0,223
Mol.-Gew. 382 (nach Beckmann in Benzol).

6. Sulfone

Die Sulfone können sowohl aus den ihnen zugrunde liegenden Thioäthern als auch aus den homologen Sulfoxyden durch Oxydation mit der äquivalenten Menge Perhydrol wie nachstehend näher beschrieben hergestellt werden[19].

0,012 Mol des Thioäthers werden mit 0,024 Mol Perhydrol versetzt und danach durch Zugabe von Eisessig in Lösung gebracht. Das Reaktionsgemisch erhitzt man 3 Stdn. unter Rückfluß. Der erkaltete Ansatz wird anschließend in das doppelte Volumen Wasser gegeben, die ausgefallenen Kristalle werden dekantiert, gewaschen und abgesaugt. Die getrockneten Sulfoxyde können durch Umkristallisation aus Benzol oder Petroläther gereinigt werden, die Ausbeuten liegen bei 90 % der Theorie.

4-Methansulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol (XIII)

Schmp. : 180 - 182°.

5,075 mg Subst. : 11,825 mg CO_2 3,720 mg H_2O

9,939 mg Subst. : 7,990 mg $BaSO_4$

$C_{15}H_{24}O_3S$ (284,2) Ber. C 63,39 H 8,51 S 11,28

Gef. C 63,56 H 8,21 S 11,04

139,5 mg Subst. : 8,7110 g Benzol, K 5,1, t = 0,276°

Mol.-Gew. 290,7 (nach Beckmann in Benzol)

4-Benzolsulfonyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol (XIV)

Schmp. : 155 - 156°

4,500 mg Subst. : 11,450 mg CO_2 3,100 mg H_2O

9,492 mg Subst. : 6,370 mg $BaSO_4$

$C_{20}H_{26}O_3S$ (346,5) Ber. C 69,33 H 7,57 S 9,25
Gef. C 69,44 H 7,71 S 9,22

97,91 mg Subst. : 8,5427 g Benzol, K 5,1, t = 0,174°
Mol.-Gew. 336 (nach Beckmann in Benzol).

7. Thiolester[23)]

1,5 g (0,0063 Mol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butylphenol werden in 25 g Essigsäureanhydrid gelöst. Danach fügt man 3 g frisch geschmolzenes feinpulverisiertes Natriumacetat zu und erhitzt die Mischung 2 Stdn. am Rückflußkühler auf Siedetemperatur. Wenn der Ansatz auf etwa 30° abgekühlt ist, trägt man ihn in das 10-fache Volumen kaltes Wasser ein. Nach einigen Stdn., scheidet sich ein braunes Öl ab, das man in Äther aufnimmt. Nachdem die Lösung gewaschen und getrocknet ist, wird der Äther abgezogen. Den schmierigen Rückstand preßt man auf Ton ab und kristallisiert aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) so oft um, bis der Schmelzpunkt bei 66 - 67,5° konstant bleibt. Ausbeute 1,7 g (97 % der Theorie).

4,922 mg Subst. : 12,410 mg CO_2 3,860 mg H_2O
9,941 mg Subst. : 8,100 mg $BaSO_4$

$C_{16}H_{24}O_2S$ (280,4) Ber. C 68,54 H 8,63 S 11,42
Gef. C 68,80 H 8,78 S 11,19

121,1 mg Subst. : 8,5596 g Benzol, K 5,1, t = 0,265°
Mol.-Gew. 272,3 (nach Beckmann in Benzol).

b) Alkyl- und Arylselenide

Die nachstehend beschriebenen Selenide wurden durch verschiedene Reaktionen aus dem 1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenylselenocyanat-(4) bzw. dem entsprechenden Selenol oder Diselenid hergestellt. Deshalb werden die Synthesen für diese Ausgangsprodukte zuerst beschrieben.

1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenylselenocyanat-(4) (XVII)[15]

Zu einer intensiv gerührten Mischung von 15 g (0,073 Mol) 2,6-Di-tert.-butyl-phenol und 40 g (0,28 Mol) Kaliumselenocyanat in 300 ccm mit Kaliumbromid gesättigtem Methanol werden unter Eiskühlung langsam tropfenweise 12,5 g (0,077 Mol) Brom, ebenfalls in mit Kaliumbromid gesättigtem Methanol, zugegeben. Anschließend läßt man 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Danach wird mit etwa der gleichen Menge Wasser versetzt und mit Petroläther (Kp. : 50 - 70°) ausgeschüttelt. Nach dem Abziehen des vorher getrockneten Petroläthers hinterbleibt eine braungelbe Kristallmasse. Zweimaliges Umlösen aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) ergibt 7,5 g (33 % der Theorie) schwach gelblicher Kristalle vom Schmp. : 119 - 121°.

4,922 mg Subst. : 10,490 mg CO_2 3,050 mg H_2O

3,276 mg Subst. : 0,141 ccm N (28°, 731 Torr)

$C_{15}H_{21}NOSe$ (310,3) Ber. C 58,05 H 6,82 N 4,51 Se 25,4[x)]

Gef. C 58,15 H 6,94 N 4,70 Se 25,6

132,4 mg Subst. : 12,3501 g Benzol, K 5,1, $\Delta t = 0,184°$

Mol.-Gew. 296 (nach Beckmann in Benzol).

---

x) Für die quantitativen Selenbestimmungen danke ich der analytischen Abteilung der BASF Ludwigshafen/Rhein.

Zink-(1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl)-selenophenolat-(4)[27]

5 g (0,016 Mol) 1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-selenocyanat-(4) werden in 70 ccm Methanol gelöst und unter Rühren mit 6,5 g (0,1 Mol) Zinkstaub versetzt. Dazu tropft man unter Eiskühlung eine Mischung aus 15 ccm konzentrierter Salzsäure und 25 ccm Methanol. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch eine Stunde. Nun wird vom überschüssigen Zinkstaub abgesaugt und mit methanolischer Natriumacatatlösung neutralisiert. Durch Zugabe von Wasser fällt das Zinkselenophenolat aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zuerst über KOH und später über P_2O_5 scharf getrocknet. Es ist zweckmäßig, das hellgraue Salz bald weiterzuverarbeiten. Ausbeute 4,6 g (91 % der Theorie).

Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-diselenid (XIX)

5 g (0,016 Mol) 1-Hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-selenocyanat-(4) werden - wie oben beschrieben - reduziert. Nachdem man vom Zinkstaub abgetrennt hat, wird verdünnte Salzsäure zugegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Der Rückstand wird in Äthanol aufgenommen, mit etwas Ammoniak versetzt und mit Luft oxydiert. Nach 2 Stdn. trägt man die orangegelbe Lösung in Wasser ein und schüttelt mit Äther aus. Der gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt wird destilliert. Der orangegelbe Rückstand läßt sich aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) umkristallisieren. Ausbeute 3 g (66 % der Theorie), Schmp. : 137,5 - 138,5°.

4,910 mg Subst. : 10,655 mg CO_2 3,170 mg H_2O

$C_{28}H_{42}O_2Se_2$ (568,54) Ber. C 59,15 H 7,45 Se 27,7
Gef. C 59,20 H 7,22 Se 27,4

250,1 mg Subst. : 15,1001 g Benzol, K 5,1, t = 0,156°
Mol.-Gew. 542 (nach Beckmann in Benzol).

1. Methyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XX); tert.-Butyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XXII); Isopropyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XXIII)

Diese Selenide lassen sich durch Einwirkung der entsprechenden Alkylhalogenide CH_3J; $(CH_3)_3CBr$; $(CH_3)_2HCJ$ auf das Zinksalz von II darstellen[26], so daß nur eine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben zu werden braucht.

5,1 g (0,016 Mol) Zink-(1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl)-selenophenolat werden feingepulvert in 50 ccm des entsprechenden Alkylhalogenids, gegebenenfalls unter Zugabe von 10 ccm des entsprechenden Alkohols suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stdn. unter Rühren und Einleiten von Stickstoff am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man Benzol zu und schüttelt zunächst mit 2n HCl und dann mit 2n NaOH gut aus. Danach wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach der Destillation hinterbleibende Rückstand kann durch Umlösen mit Petroläther (Kp. : 50 - 70°) gereinigt werden. Die Ausbeuten an reinem Produkt betragen etwa 15 - 20 % der Theorie.

Methyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XX) Schmp. : 72 - 74°.

4,712 mg Subst. : 10,445 mg CO_2 3,430 mg H_2O
$C_{15}H_{24}OSe$ (299,30) Ber. C 60,19 H 8,08 Se 26,4[x)]
Gef. C 60,48 H 8,15 Se 26,1

105,5 mg Subst. : 15,1997 g Benzol, K 5,1, t = 0,125°
Mol.-Gew. 284 (nach Beckmann in Benzol).

110,4 mg Subst. (in Anisol) : 9,8 ccm CH_4 (28°, 735,8 Torr)

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 8,26 Gef. CH_4 8,6 (104 % der Theorie).

Die Verbindung XX läßt sich auch durch Methylierung des Selenophenols XVIII mit Diazomethan in üblicher Weise herstellen. Die nach beiden Verfahren gewonnenen Produkte sind identisch.

tert.-Butyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XXII) Schmp. : 108 - 110°.

4,388 mg Subst. : 10,190 mg CO_2, 3,460 mg H_2O

$C_{18}H_{30}OSe$ (341,38) Ber. C 63,32 H 8,86 Se 23,1

Gef. C 63,38 H 8,82 Se 23,2

126,2 mg Subst. : 15,7158 g Benzol, K 5,1, t = 0,124°

Mol.-Gew. 330 (nach Beckmann in Benzol)

100,1 mg Subst. (in Anisol) : 8,1 ccm CH_4 (23°, 729,7 Torr)

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 6,59 Gef. CH_4 7,16 (108 % der Theorie).

Isopropyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid (XXIII) Schmp. : 57 - 58°.

4,924 mg Subst. : 11,315 mg CO_2 3,660 mg H_2O

$C_{17}H_{28}OSe$ (327,35) Ber. C 62,38 H 8,62 Se 24,1

Gef. C 62,60 H 8,42 Se 23,4

194,3 mg Subst. : 9,9941 g Benzol, K 5,1, t = 0,307°

Mol.-Gew. 320 (nach Beckmann in Benzol).

167,2 mg Subst. (in Anisol) : 12,6 ccm CH_4 (23°, 717 Torr)

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 11,4 Gef. CH_4 11,0 (97 % der Theorie).

2. Phenyl-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-selenid[16)27)] (XXI)

0,06 Mol Phenyllithium in Äther oder 0,06 Mol Phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran werden in einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben unter Stickstoff vorgelegt. Dazu gibt man unter Erwärmen langsam 5,7 g (0,01 Mol) Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-diselenid zu. Danach wird noch 2 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Ammoniumchloridlösung, gibt Benzol zu und wäscht die organische Phase mit 2n NaOH und Wasser. Nach dem Trocknen wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Umlösen mit Petroläther (Kp. : 50 - 70°) gereinigt. Ausbeute: 0,9 g (25 % der Theorie), Schmp. : 96 - 98°.

Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden zur Rückgewinnung des entstandenen Selenophenols mit Salzsäure sauergestellt und mit Äther extrahiert. Danach wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Nach Zugabe von etwas Ammoniak saugt man einige Stdn. Luft durch die Lösung. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach der Destillation erhält man etwa 45 % des eingesetzten Diselenids zurück.

4,718 mg Subst. : 11,510 mg CO_2 3,100 mg H_2O

$C_{20}H_{26}OSe$ (361,37) Ber. C 66,51 H 7,26 Se 21,8
Gef. C 66,56 H 7,36 Se 21,3

153,06 mg Subst. : 8,979 g Benzol, K 5,1, t = 0,244°
Mol.-Gew. 363 (nach Beckmann in Benzol)

147,5 mg Subst. (in Anisol) : 10,6 ccm CH_4 (23°, 717 Torr)
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:
Ber. CH_4 9,1 Gef. CH_4 9,2 (101 % der Theorie).

c) 4-Alkenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenole und Derivate

1. 4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol

α) durch Umsetzung von III mit Styrylmagnesiumbromid[28)]

Eine Mischung aus 3,6 g (0,15 Mol) Magnesiumpulver - hergestellt durch Mahlen der käuflichen Späne in Ligroin mit dem Ultraturrax - 10 Tropfen ω-Brom-styrol, etwas Jod und 10 ccm Äther werden 15 Min. am Rückfluß erhitzt, so daß aus dem Auftreten einer Trübung auf das Einsetzen der Reaktion geschlossen werden kann. Danach werden 20 ccm abs. Äther zugegeben und eine Lösung von 12 g (0,065 Mol) ω-Brom-styrol in 30 ccm Äther innerhalb 30 Min. zugetropft, dabei siedet das Lösungsmittel ohne Erwärmung von außen weiter. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, wird noch 15 Min. am Rückfluß gekocht. Nun gibt man rasch unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff und Rühren 8 g (0,017 Mol) Bis-[1-hydroxy-2,6-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-disulfid zu und hält den Ansatz weitere 4 Stdn. bei Siedetemperatur. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht stehen und wird dann mit verdünnter Salzsäure versetzt und in 150 ccm Äther aufgenommen. Die organische Phase wird zuerst mit Wasser und danach mit 2n NaOH gewaschen, neutralisiert und getrocknet. Der nach Vakuumdestillation hinterbleibende Rückstand wird auf Ton abgepreßt und aus Methanol fraktioniert kristallisiert. Man erhält etwa 1,2 g einer schwer löslichen Fraktion Schmp. : 147 - 149°, die als trans-trans-Diphenylbutadien erkannt werden konnte und 1,5 g (26 % der Theorie bezogen auf eingesetztes Disulfid III) der gewünschten Styrylmercaptoverbindung XXIV vom Schmp. : 119 - 121°.

ß) durch Umsetzung von II mit Phenylacetylen[32)]

2,4 g (0,01 Mol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol (II) werden mit 1,0 g (0,01 Mol) Phenylacetylen übergossen. Unter Erwärmung entsteht eine klare Lösung, aus der nach dem Abkühlen das 4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol praktisch rein und quantitativ auskristallisiert. Zur Umkristallisation kann Methanol verwendet werden. Schmp. : 119 - 121°.

Die nach beiden Verfahren hergestellten Produkte sind identisch.

4,059 mg Subst. : 11,57 mg CO_2 2,930 mg H_2O

4,212 mg Subst. : 1,23 ccm n/50 Jodlösung

$C_{22}H_{28}OS$ (340,4) Ber. C 77,61 H 8,29 S 9,40

Gef. C 77,79 H 8,08 S 9,36

148,2 mg Subst. : 9,3601 g Benzol, K 5,1, t = 0,243°

Mol.-Gew. 332 (nach Beckmann in Benzol)

148,3 mg Subst. (in Anisol) : 10,7 ccm CH_4 (24°, 733 Torr)

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 9,75 Gef. CH_4 9,4 (96 % der Theorie).

2. 4-(ß-Phenyl-äthylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol (XXV)[34)]

α) Reaktion mit UV-Licht

2,4 g (0,01 Mol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol (II) werden unter Erwärmen in 1 g (0,01 Mol) Styrol gelöst. Das verwendete Styrol muß vorher durch Schütteln mit 2n NaOH und Vakuumdestillation unter Stickstoff vom als

Stabilisator zugesetzten Hydrochinon befreit werden[35]. Das Reaktionsgemisch wird in möglichst dünner Schicht in eine Petrischale gegeben und 4 Stdn. mit einer UV-Lampe 14 A Stromaufnahme belichtet. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, mit 2n NaOH geschüttelt, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand auf Ton gepreßt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) erhält man 2 g (59 % der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 41°.

β) Reaktion mit Benzoylperoxyd

2,4 g (0,01 Mol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol werden unter Stickstoff mit 1 g (0,01 Mol), wie oben angegeben, gereinigtem Styrol in einem starkwandigen Reagenzglas gemischt. Nachdem einige Kristalle Benzoylperoxyd zugefügt worden sind, wird das Gefäß zugeschmolzen und 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Danach wird - wie unter II. c) 2. α) beschrieben - aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt 1,5 g (44 % der Theorie). Die nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Verbindungen sind identisch.

5,017 mg Subst. : 14,180 mg CO_2 3,939 mg H_2O

9,954 mg Subst. : 6,750 mg $BaSO_4$

$C_{22}H_{30}OS$ (342,5) Ber. C 77,15 H 8,83 S 9,34

Gef. C 77,14 H 8,77 S 9,31

142,8 mg Subst. : 9,4302 g Benzol, K 5,1, t = 0,230°
Mol.-Gew. 336 (nach Beckmann in Benzol)

143,1 mg Subst. (in Anisol) : 10,4 ccm CH_4 (23°, 733 Torr)
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

Ber. CH_4 9,75 Gef. CH_4 9,2 (94 % der Theorie)

3. 4-(ß-Deutero-ß-phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol (XXVI)

5,1 g (0,021 Mol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol (II) werden in 50 ccm abs. Äther gelöst und mit 0,06 Mol (entsprechend 65 ccm 0,94 molarer Lösung) Phenyllithium tropfenweise unter Stickstoffatmosphäre versetzt. Nachdem der Ansatz 30 Min. gerührt wurde, werden langsam zunächst 4 ccm schweres Wasser und danach 8 ccm deuterierter Eisessig (CH_3COOD) zugefügt. Danach wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit die organische Phase abgetrennt, mehrfach mit D_2O gewaschen und destilliert. Anschließend wird im Hochvakuum das durch die Phenyllithiumlösung eingeschleppte Brombenzol abgezogen. Der kristalline Rückstand wird mit 2 g (0,02 Mol) Phenylacetylen versetzt und einige Min. auf 50° erwärmt. Die nach dem Abkühlen entstehende Kristallmasse wird wie unter II. c) 1. ß) beschrieben aufgearbeitet. Schmp. : 120 - 122°.

Der Erfolg der Deuterierung läßt sich im NMR-Spektrum sehr gut nachweisen. Abb. 27 zeigt das Spektrum der ungesättigten Verbindung XXIV bei der sich in der ∝ - und ß-Stellung Protonen befinden, während in Abb. 28 das Spektrum der am ß-C-Atom deuterierten Verbindung abgebildet ist.

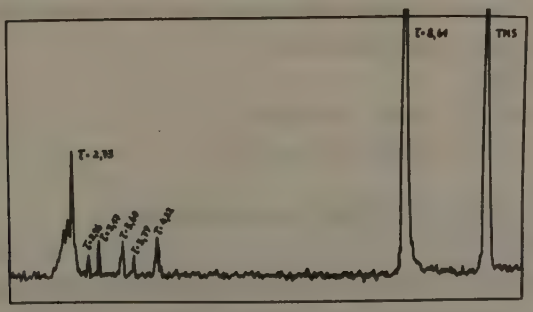


Abb. 27 NMR-Spektrum von 4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol XXIV in CCl_4.

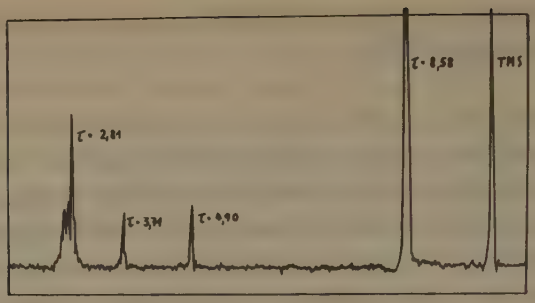


Abb. 28 NMR-Spektrum von 4-(ß-Deutero-ß-phenyl-äthenyl-mercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol XXVI in CCl_4

In beiden Spektren sind bei τ = 8,61 bzw. 8,58 starke Absorptionen zu erkennen, die den Protonen der tert.-Butylgruppen zuzuordnen sind, darauf folgen die Banden der OH-Gruppen bei τ = 4,2 bzw. 4,9. In den sich nach niederem H_0-Feld anschließende Spektrenteilen treten jedoch maßgebliche Unterschiede auf. Bei der Verbindung XXIV läßt sich ein gut aufgelöstes Quartett (τ = 3,79; 3,60; 3,17; 2,96) erkennen, das auf die beiden an der Äthylenbrücke stehenden Protonen zurückzuführen ist, während bei dem deuterierten Produkt an dieser Stelle erwartungsgemäß nur eine Komponente (τ = 3,71) auftritt. Bei dem entsprechenden Sulfoxyd (Abb. 29, S. 104) sind die Verhältnisse völlig analog. Auch hier findet man nach der Deuterierung bei τ = 3,72 nur noch ein Maximum.

$C_{22}H_{27}DOS$ (341,4) Ber. D 0,59
Gef. D 0,42[x)]

entsprechend einer 72 %igen Deuterierung.

---

x) Für die quantitativen Deuteriumbestimmungen danke ich Herrn Dr. Riedel von der analytischen Abteilung der BASF Ludwigshafen/Rhein.

4. Sulfoxyde

Die ungesättigten Thioäther XXIV und XXVI lassen sich unter den gleichen Bedingungen in ihre Sulfoxyde überführen. 5 mMol des Thioäthers werden mit 5 mMol Perhydrol (entsprechend 0,75 ccm 25 %iger Lösung) übergossen und auf + 5°abgekühlt. Danach versetzt man mit soviel Eisessig, bis eine klare Lösung entsteht und hält das Reaktionsgemisch noch 4 Stdn. bei dieser Temperatur. Nachdem der Ansatz über Nacht gestanden hat, wird er in Eiswasser eingetragen und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet mit Natriumsulfat und destilliert. Es hinterbleibt eine weiße Kristallmasse, die durch Umlösen mit Cyclohexan gereinigt werden kann.

4-(ß-Phenyl-äthylensulfoxydo)-2,6-di-tert.-butyl-phenol XXVII

Schmp. : 140 - 142° unter Zersetzung.

5,029 mg Subst. : 13,680 mg CO_2 3,500 mg H_2O

9,980 mg Subst. : 6,380 mg $BaSO_4$

$C_{22}H_{28}O_2S$ (356,4) Ber. C 74,13 H 7,92 S 8,98
Gef. C 74,25 H 7,79 S 8,78

145,0 mg Subst. : 9,3800 g Benzol, K 5,1, t = 0,214°
Mol.-Gew. 369 (nach Beckmann in Benzol).

4-(ß-Deutero-ß-phenyl-äthylensulfoxydo)-2,6-di-tert.-butyl-phenol (XXVIII) Schmp. : 140 - 142° unter Zersetzung.

$C_{22}H_{27}DO_2S$ (357,4) Ber. D 0,56

Gef. D 0,42

entsprechend einer 76 %igen Deuterierung.

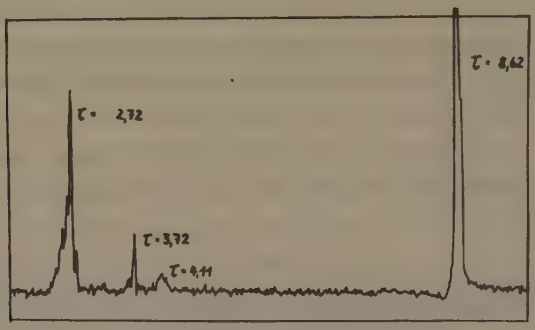


Abb. 29 NMR-Spektrum von 4-(ß-Deutero-ß-phenyl-äthylensulfoxydo)-2,6-di-tert.-butyl-phenol (XXVIII) in CCl_4

5. Sulfone[33)]

1,7 g (5 mMol) 4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto)-2,6-di-tert.-butyl-phenol werden mit 10 mMol (entsprechend 1,5 ccm 25 %iger Lösung) Perhydrol übergossen und auf 50° erwärmt. Danach gibt man soviel Eisessig zu, bis alles Sulfid in Lösung gegangen ist und hält den Ansatz 6 Stdn. bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wird in Wasser eingetragen und das ausgefallene Produkt in Chloroform

aufgenommen. Die organische Phase wäscht man mit Wasser. Danach wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Der Rückstand besteht zum größten Teil aus dem gewünschten Sulfon, das mit geringen Mengen der entsprechenden Sulfoxydoverbindung XXVII verunreinigt ist. Durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan lassen sich die beiden Reaktionsprodukte trennen.

4-(ß-Phenyl-äthylensulfonyl)-2,6-di-tert.-butyl-phenol XXIX

Ausbeute: 0,95 g (51 % der Theorie), Schmp. : 114 - 115°

4,952 mg Subst. : 12,895 mg CO_2 3,330 mg H_2O

9,987 mg Subst. : 6,300 mg $BaSO_4$

$C_{22}H_{28}O_3S$ (372,4) Ber. C 70,94 H 7,58 S 8,59
Gef. C 71,07 H 7,53 S 8,66

151,6 mg Subst. : 8,6864 g Benzol, K 5,1, t = 0,236°
Mol.-Gew. 375 (nach Beckmann in Benzol).

III. Herstellung, EPR-Messung und Umsetzung der Aroxyle

Da die Bedingungen, unter denen die untersuchten Aroxyle hergestellt werden oder mit anderen Verbindungen reagieren oder physikalischen Messungen unterworfen werden können, stets die gleichen sind, sollen die entsprechenden Verfahren jeweils nur ausführlich an einigen bestimmten Beispielen erläutert werden. Die Manipulationen können ohne Weiteres auf die anderen Radikale übertragen werden.

1. Darstellung

Die den stabilen Radikalen zugrunde liegenden Phenole können sowohl mit Bleidioxyd als auch mit Kaliumhexacyanoferrat-III zu den entsprechenden Aroxylen dehydriert werden. Da die Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat-III jedoch wesentlich reproduzierbarer durchgeführt werden kann, wurde dieses Verfahren bevorzugt angewendet, während Bleidioxyd zur Herstellung der Radikale eingesetzt wurde, wenn infolge der Instabilität nur wenige Minuten zwischen Herstellung und EPR-Messung zur Verfügung standen.

α) Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat

(Herstellung der Radikale Va-IXa, XIIa, XIVa, XXa-XXIXa)

In einem Tropftrichter mit seitlichem Stickstoffanschluß bereitet man unter Ausschluß von Luftsauerstoff eine Lösung von 9 g (0,092 Mol) Kaliumhexacyanoferrat-III und 12 g (0,21 Mol) Kaliumhydroxyd in 100 ml Wasser. Letzteres wurde vorher 10 Min. zum Sieden erhitzt und unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu dieser Lösung fügt man etwa 2 g des Phenols in thiophenfreiem Benzol gelöst hinzu. Nun wird das Reaktionsgemisch 5 - 10 Min. geschüttelt. Schon nach wenigen Sekunden zeigt eine intensive Färbung

er organischen Phase die Entstehung eines Radikals an; nschließend wird die wäßrige Oxydationsschicht unter tickstoff abgetrennt, die benzolische Lösung viermal it je 75 ccm sauerstoffreiem Wasser gewaschen und mit atriumsulfat getrocknet. Diese Lösung kann nach Filtra- ion über Glaswolle entweder direkt für physikalische essungen oder chemische Reaktionen verwendet werden der man überführt sie zur Isolierung des Radikals in in mit Stickstoff gefülltes Doppelschlenkrohr. Nach okühlen in einer Methanol-Trockeneis-Kältemischung schmilzt an das Rohr unter Hochvakuum zu und destilliert das ösungsmittel in den anderen Schenkel. Die zurückbleibende elbe Kristallmasse kann durch Umlösen mit Petroläther Kp. : 50 - 70°) unter Stickstoff gereinigt werden. Man rhält so die gelblich gefärbten Dimeren der Radikale, die ach vollständiger Entfernung der Lösungsmittelreste im ochvakuum praktisch diamagnetisch sind. Die jodometrisch rmittelten Radikalgehalte von Lösungen der Dimeren in enzol liegen zwischen 93 - 98 %.

-tert.-Butylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (VI a)

chmp. : 103 - 113° unter Rotfärbung.

,021 mg Subst. : 13,685 mg CO_2 4,560 mg H_2O

,348 mg Subst. : 7,130 mg $BaSO_4$

$_{18}H_{29}OS$ (293,5) Ber. C 73,66 H 9,96 S 10,92

Gef. C 74,30 H 10,17 S 10,37

4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (VIII a)

Schmp. : 129 - 132° unter Rotfärbung.

4,922 mg Subst. : 13,801 mg CO_2 3,590 mg H_2O

10,187 mg Subst. : 7,620 mg $BaSO_4$

$C_{20}H_{25}OS$ (313,4) Ber. C 76,62 H 8,04 S 10,23

Gef. C 76,97 H 8,10 S 10,18

4-(ß-Phenyl-äthenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (XXIV a) Schmp. : 102 - 105° unter Schwarzfärbung.

4,930 mg Subst. : 13,370 mg CO_2 3,250 mg H_2O

10,049 mg Subst. : 6,800 mg $BaSO_4$

$C_{22}H_{27}OS$ (339,4) Ber. C 77,94 H 8,03 S 9,46

Gef. C 78,16 H 7,79 S 9,29

ß) Dehydrierung mit Bleidioxyd

(Herstellung der Radikale IIIa, IVa, Xa, XIa, XIIIa und XIVa)

Sollen paramagnetische Messungen an diesen instabilen Aroxylen vorgenommen werden, verfährt man am besten so, daß man eine etwa 10^{-2} molare benzolische Lösung des Phenols unter Stickstoff in ein zur EPR-Messung geeignetes Röhrchen gibt, mit einer Kältemischung einfriert und danach mit etwas Bleidioxyd überschichtet. Nun wird das Röhrchen abgeschmolzen und erst unmittelbar vor der Einführung in den Resonanztopf des Spektrographen aufgetaut und durchgeschüttelt.

2. EPR-Messungen

α) Apparatur

Die Messung der Radikale erfolgte mit dem kommerziellen Gerät der Varian Assoc. V 4500 und einem 6"-Magneten[x]. Die Frequenz des Klystronsenders betrug 9500 MHz. Die Untersuchungen wurden sowohl mit niederfrequenter als auch mit hochfrequenter Magnetfeldmodulation bei einem Modulationshub von etwa 0,1 Gauß durchgeführt. Da das nach phasenempfindlicher Gleichrichtung registrierte Signal der ersten Ableitung der Absorptionskurve entspricht, ist hier bei angegebenen Linienbreiten der Abstand der Extrema der differenzierten Kurve gemeint. Die Eichung des variablen Magnetfeldes erfolgte durch Protonenresonanz. Die Kopplungsparameter und Linienbreiten sind in der am Ende des theoretischen Teils angefügten ausschlagbaren Tabelle durchweg in Gauß angegeben, ihre Genauigkeit beträgt ± 5 %.

β) Meßlösungen

Die Meßproben werden als benzolische Lösung unter Stickstoff in geeignete Röhrchen übergeführt und abgeschmolzen. Für Untersuchung der Hyperfeinstruktur der Spektren und auch für quantitative Messungen mußten jedoch hochverdünnte Lösungen (bis 10^{-5} molar) verwendet werden, die sich durch direkte Einwaage der Phenole vor der Oxydation nicht mit hinreichender Genauigkeit herstellen ließen. Aus diesem Grunde mußten konzentrierte Radikallösungen zunächst wie auf Seite 106 beschrieben hergestellt und anschließend entsprechend verdünnt werden.

---

x) Die Apparaturen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dem Direktor des chemischen Institutes der Universität Tübingen, Herrn Professor Dr. Eugen Müller, zur Verfügung gestellt.

Hierzu überführt man die benzolische Radikallösung bekannter Konzentrationen in eine unter Stickstoff ausgeheizte Phenyllithiumbürette, die noch einen besonderen Stutzen zur Einleitung von Stickstoff trägt. In eine zweite derartige Bürette destilliert man sauerstoffreies Benzol, das durch Rektifikation über 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1) gewonnen wurde. Diese beiden Büretten werden mittels Schliffen auf ein zylindrisches Glasgefäß, das unten einen Hahn zum Ablassen der verdünnten Lösung und seitlich einen Stutzen zum Einleiten von Stickstoff trägt, aufgesetzt (s. Abb. 30). Nun kann durch Ablassen von definierten Mengen Radikallösung und hochgereinigtem thiophenfreiem Benzol jede gewünschte Verdünnung hergestellt und schließlich zur Messung gebracht werden. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß stets alle Teile der Verdünnungsapparatur mit Stickstoff gefüllt sind.

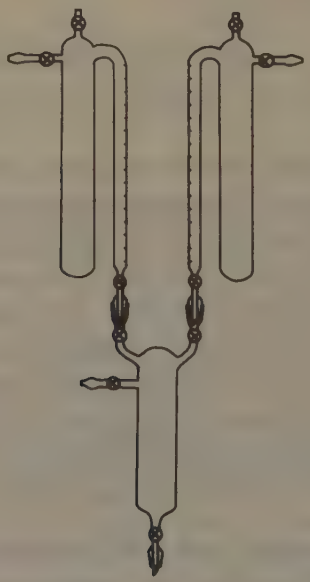


Abb. 30 Apparatur zur Herstellung der Verdünnungsreihen

γ) Eichmessungen

Da Absolutmessungen der Radikalkonzentration äußerst schwierig und ungenau sind wurden die durch doppelte Integration der Signale erhaltenen willkürlichen Einheiten an Messungen mit bekannter Konzentration angeschlossen. Zu diesem Zweck wurde ein Hohlraumresonator[41] verwendet, der zwei Meßproben aufnimmt, die drei Halbwellen voneinander entfernt sind. Die Gesamtlänge dieses Resonators beträgt 5 Halbwellen; jede Probe besitzt voneinander unabhängige Modulationsspulen. Bei Messung der einen Probe liegt die zweite Probe bei dem verwendeten 6"-Magneten soweit von der Resonanz entfernt, daß keine Überlagerung der Resonanzen eintreten kann.

Die erste Probe besteht aus dem sehr stabilen Diphenyl-pikryl-hydrazyl (DPPH), während die zweite Probe das eigentlich zu untersuchende Material enthält. Die Intensität der Vergleichsprobe ergibt dann ein Normierungsmaß für alle apparativen "Konstanten", wie Q, HF-Energie etc.. Auf dieses Maß bezogene Integrationen 10^{-3} molarer Lösungen von DPPH, Di-p-nitro-phenyl-N-oxyd und Di-p-anisyl-N-oxyd in Benzol ergaben Werte von 461, 458 und 445 Einheiten, deren Mittelwert von 455 Einheiten einer 10^{-3} molaren Radikallösung zugrunde gelegt wurde.

Die zwischen 10^{-2} und 10^{-5} Mol/Liter gemessene Abhängigkeit der Integrale von der Konzentration ist linear. Ebenfalls wurde die lineare Beziehung zwischen Integrationswerten und Verstärkung bzw. Modulationshub sichergestellt. Dabei muß der Modulationshub kleiner als die halbe Linienbreite gehalten werden.

δ) Temperaturabhängige Messungen

Für die temperaturabhängigen Messungen wurden zwei verschiedene Verfahren benutzt. Bei der ersten Methode wurde die Probe durch Heißluft erwärmt, die mit einem Quarzrohr durch den Resonanztopf geführt wurde. Die Temperatur wurde mit einem Fe-Konstantan-Thermoelement bestimmt. Beim zweiten Verfahren befand sich der eigentliche Resonanztopf in einem geschlossenen Messinggehäuse, das an einem mit Silikonöl arbeitenden Umlaufthermostaten angeschlossen war. Die Topftemperatur wurde an einem Thermometer abgelesen.

Mit beiden Methoden wurden die gleichen Ergebnisse gewonnen. Die so erhaltenen Integrationswerte mußten wegen der Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus und der Änderung des Modulationshubs bei Erwärmung der Modulationsspulen auf Zimmertemperatur normiert werden.

Dazu wurde das Signal verschiedener völlig dissoziiert vorliegender Radikale in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen. Die sich ergebende Funktion entsprach etwa der Kurve, die man auf Grund der experimentell bestimmten Abhängigkeit des Modulationshubs und des Paramagnetismus von der Temperatur erwartet hatte.

3. Umsetzung mit Sauerstoff

50 ml einer etwa 0,1 molaren benzolischen Radikallösung werden in eine mit Stickstoff gefüllte Schüttelente übergeführt und an eine Hydrierapparatur angeschlossen. Nun wird das ganze Gerät dreimal evakuiert und mit Reinsauerstoff gefüllt. Danach setzt man die Ente in Bewegung und verfolgt die Sauerstoffaufnahme

in Abhängigkeit von der Zeit, bis die Reaktion zum Stillstand kommt. Die einzelnen Werte sind in der Tabelle 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 4 Sauerstoffaufnahme von 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (Va)

Zeit [Min.]	Sauerstoff [ml]
2	2
22	18
50	21
73	23
200	25
295	26
400	26

Aufgenommener Sauerstoff: 25,0 ml bei 736,5 Torr und 20° reduziert 23,0 ml

Verbrauchter Sauerstoff 1,1 mMol

Vorgelegtes Radikal 1,49610 g 6,0 mMol

Aus der oxydierten Lösung kann man nach dem Abdunsten des Benzols und Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton 1,1 g (90 % der Theorie) 3,3', 5,5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon isolieren.

Tabelle 5 Sauerstoffaufnahme von 4-Phenylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (VIII a)

Zeit [Min.]	Sauerstoff [ml]
20	3
50	6
100	7
200	8
360	9
500	10
950	10

Aufgenommener Sauerstoff: 10 ml bei 736,2 Torr und 20° reduziert 8,8 ml

Verbrauchter Sauerstoff 0,4 mMol

Vorgelegtes Radikal 1,0953 g 3,4 mMol

Aus der oxydierten Lösung kann man nach dem Abdunsten des Benzols und Umkristallisation aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) ein Produkt gewonnen werden dessen Konstitution bisher noch ungeklärt ist.

4. Reduktion

α) Katalytische Hydrierung

50 ml einer benzolischen Lösung, die 498,8 mg (1,97 mMol) 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) (Va) enthält, werden mit Platin als Katalysator hydriert. Nach 3 Stdn. ist die ursprünglich tiefrote Lösung entfärbt und die

Wasserstoffaufnahme beendet.

Aufgenommener Wasserstoff: 27,4 ml bei 727,3 Torr und 22°

reduziert 24,3 ml

Vorgelegtes Radikal	1,95 mMol
Verbrauchter Wasserstoff	1,08 mMol

Somit wird von einem Mol Radikal etwa 0,5 Mol Wasserstoff aufgenommen.

Aus der hydrierten Lösung lassen sich nach Abfiltration des Katalysators und Destillation des Benzols und Umkristallisation des Rückstandes aus Petroläther (Kp. : 50 - 70°) 420 mg (85 % der Theorie) des reinen Ausgangsphenols zurückgewinnen.

ß) Jodometrische Reduktion

In einem Erlenmeyer-Kolben, der 25 ccm Eisessig, eine Spatelspitze Natriumjodid und zur Erzeugung einer inerten Gasatmosphäre ein Stückchen Trockeneis enthält, läßt man 20 ccm der benzolischen Radikallösung 289,6 mg (1,16 mMol) 4-Methylmercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) zufließen. Dabei erfolgt augenblicklich Jodausscheidung. Man verdünnt mit etwa 100 ml sauerstoffreiem Wasser und bestimmt das Jod mit 0,1n Natriumthiosulfat-Lösung in üblicher Weise.

Der Verbrauch von 11,2 ml Thiosulfat entspricht einem Radikalgehalt von 97 %. Trennt man die organische Phase der austitrierten Lösung ab und zieht nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat das Benzol ab, so können 210 mg (73 % der Theorie) des Ausgangsphenols V zurückgewonnen werden.

Literaturverzeichnis

1) E.Müller u. K.Ley, Z.Naturforsch. 8b, 694 (1953); E.Müller u. K.Ley, Chem.Ber. 87, 922 (1954).
2) E.Müller, K.Ley u. W.Kiedaisch, Chem.Ber. 87, 1605 (1954).
3) E.Müller, K.Ley, K.Scheffler u. R.Mayer, Chem.Ber. 91, 2682 (1958).
4) K.Ley u. H.B.Stegmann, unveröffentlicht; K.Dimroth u. G.Oosterloo, Angew.Chem. 70, 165 (1958).
5) W.Rundel, Z.Naturforsch. 15b, 546 (1960).
6) J.L.Franklin u. H.E.Lumpkin, J.Amer.chem.Soc. 74, 1023 (1952); C.Huggins, D.F.Tapley u. E.V.Jensen, Nature 167, 592 (1951); N.W.Luft, Monatsh.Chem. 86, 474 (1955); A.H.Sehon, J.Amer.Chem.Soc. 74, 4722 (1952).
7) N.W.Luft, Z.Elektrochem. 60, 94 (1956).
8) Zur Problematik von Schwefelradikalen siehe auch H.Z.Lecher, Science Washington, 120, 220 (1954).
9) M.S.Kharasch, A.T.Read u. F.R.Mayo, Chem.and Ind. 16, 752 (1938).
10) W.E.Vaughan u. F.F.Rust, C.A. 40, 3766 (1946).
11) C.Walling u. R.Rabinowitz, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1137 (1959).
12) A.J.Parker u. N.Kharasch, Chem.Revs. 59, (1959).
13) R.G.R.Bacon, R.G.Guy, R.S.Irwin u. T.A.Robinson, Proc.Chem.Soc. 1959, 304.
14) U.Schmidt, K.Kabitzke u. K.Markau, Angew.Chem. 72, 708 (1960).
15) H.P.Kaufmann u. W.Oehring, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 187 (1926).
16) Vgl. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl.,Bd.IX,S.69, G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

17) Th.Zincke u. W.Glahn, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 3039 (1907).
18) A.Schönberg, A.Stephenson, H.Kaltschmitt, E.Petersen u. H.Schulten, Ber.dtsch.chem.Ges. 66, 237 (1933).
19) O.Hinsberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 2836 (1908).
20) Vgl. dazu C.Pauly u. R.Otto, Ber.dtsch.chem.Ges. 10, 2181 (1877);
O.Hinsberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 4294 (1908);
K.Fries u. G.Schürmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1195 (1914).
21) J.Cymerman u. J.B.Willis, J.chem.Soc. 1951, 1332.
22) F.G.Bordwell u. P.J.Boutan, J.Amer.chem.Soc. 79, 717, (1957).
23) F.G.Bordwell u. G.D.Gooper, J.Amer.chem.Soc. 74, 1058 (1952);
H.Kloosterziel u. H.J.Backer, Rec.trav.chim. 71, 297 (1952).
24) Vgl. auch G.Cilento, Chem.Reviews 60, 147 (1960).
25) Vgl. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl.,Bd.II,S.589, G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.
26) Vgl. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl.,Bd.II,S.331, G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.
27) O.Behaghel u. K.Hofmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 582 (1939).
28) S.Keimatsu u. I.Satoda, J.pharm.Soc.Japan 55, 5519 (1935) C. 1935, II 3229.
29) T.W.Campbell u. J.D.McCullough, J.Amer.chem.Soc. 67, 1965 (1945).
30) Vgl. M.S.Kharasch u. O.Reinmuth, Grignard Reaktion of Nonmetallic Substances, 1.Aufl.,S.59,Prentice-Hall Inc., New York 1954.
31) Vgl. auch Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl.,Bd.I/2,S.29, G.Thieme-Verlag Stuttgart 1959.

32) Vgl. auch Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl.,Bd.IX,S.132, G.Thieme-Verlag Stuttgart 1955.

33) E.P.Kohler u. H.Potter, J.Amer.chem.Soc. 57, 1316 (1935).

34) C.T.Lester, G.F.Rodgers u. E.E.Reid, J.Amer.chem.Soc. 66, 1674 (1944);
M.S.Kharasch, A.T.Read u. F.R.Mayo, Chem.and Ind. 16, 752 (1938).

35) Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl.,Bd.XIV/1,S.755 ff., G.Thieme-Verlag Stuttgart 1961.

36) Vgl. hierzu auch E.Müller u. K.Ley, Chem.Ber. 88, 609 (1955);
E.Müller, K.Ley u. W.Schmidhuber, Chem.Ber. 89, 1744 (1956);
R.Pummerer u. Mitarbb., Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1472 (1914); Chem.Ber. 86, 412 (1953)

37) Für die Ausführung der EPR-Messungen und die Diskussion der Spektren möchte ich Herrn Dr.K.Scheffler herzlich danken.

38) Zusammenfassende Darstellung der experimentellen und theoretischen Grundlagen:
J.E.Wertz, Chem.Reviews 55, 829 (1955).

39) Zur EPR-Messung an Radikalen siehe z.B.: J.E.Wertz, C.F.Koelsch u. J.L.Vivo, J.chem.Physics 23, 2194 (1955); J.E.Wertz u. J.L.Vivo, J.chem.Physics, 24, 479 (1956); E.Müller, K.Ley, K.Scheffler u. R.Mayer, Chem.Ber. 91, 2682 (1958).

40) E.Müller, K.Ley u. W.Schmidhuber, Chem.Ber. 89, 1738 (1956).

41) Vgl. auch K.Scheffler, Z.Elektrochem.,Ber.Bunsenges. physik.Chem. 65, 439 (1961);
E.Müller, H.B.Stegmann u. K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 79 (1961).

42) Bei nicht O_2empfindlichen Radikalen verursacht der im Lösungsmittel vorhandene Sauerstoff eine merkliche Verbreiterung der Linien.
Vgl. dazu: Y.Deguchi, J.chem.Physics 32, 1584 (1960);
K.H.Hausser, Naturwissenschaften 47, 251 (1960).
43) J.K.Becconsall, S.Clough u. G.Scott, Trans.Faraday Soc. 56, 459 (1960),
A.D.McLachlan, Mol.Phys. 1, 233 (1958);
H.M.McConnel, J.chem.Phys. 24, 764 (1956);
D.H.Anderson u. Mitarbb., J.chem.Phys. 32, 202 (1960);
A.D.McLachlan, H.H.Dearman u. R.Lefebvre, J.chem.Phys. 33, 65 (1960).
44) E.Müller, A.Schick u. K.Scheffler, Chem.Ber. 92, 474 (1959).
45) M.W.Cronyn, M.P.Chang u. R.A.Wall, J.Amer.chem.Soc. 77, 3031 (1955).
46) O.Foss u. D.Tjomsland, Acta chem.Scand. 12, 44 (1958); 13, 1805 (1958).
47) Vgl. auch E.Müller, H.B.Stegmann u. K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. im Druck.
48) E.Müller, K.Ley, K.Scheffler u. R.Mayer, Chem.Ber. 91, 2682 (1958).
49) K.Scheffler u. H.B.Stegmann, unveröffentlicht.
50) E.Müller, H.Eggensperger u. K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. im Druck.
51) H.M.McConnel, J.chem.Phys. 24, 764 (1956);
R.Bersohn, J.chem.Phys. 24, 1066 (1956);
S.I.Weissman, J.chem.Phys. 25, 890 (1956);
H.S.Jarret, J.chem.Phys. 25, 1289 (1956).
52) Vgl. auch E.Müller, K.Ley u. G.Schlechte, Chem.Ber. 90, 2660 (1957).
53) Vgl. auch E.Müller, R.Mayer, B.Narr, A.Schick u. K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 1 (1961);
K.Ley, E.Müller u. W.Schmidhuber, Angew.Chem. 70, 75 (1958).
54) L.Pauling u. J.Shermann, J.chem.Phys. 1, 670 (1933).

55) Vgl. z.B. D.P.Craig, A.Maccoli, R.S.Nyholm, L.E.Orgel u. L.E.Sutton, J.chem.Soc. 1954, 332
D.P.Craig u. E.A.Magnusson, J.chem.Soc. 1956, 4895.
56) G.Milazzo u. L.Paoloni, Gazz.chim.ital. 82, 576 (1952); Rec.trav.chim. 72, 957 (1953).
57) F.-R.Meyer u. G.Ronge, Angew.Chem. 52, 637 (1939).

L e b e n s l a u f

Am 16. Oktober 1931 wurde ich als dritter Sohn des Kaufmanns Walter Stegmann und seiner Ehefrau Gertrud geb. Vahl in Weißenfels/Saale geboren.

Nach vier Jahren Grundschule trat ich in die städtische Oberschule zu Weißenfels ein und besuchte diese Anstalt, bis ich im Sommer 1949 die sowjetisch besetzte Zone verließ. In Westdeutschland arbeitete ich zunächst als Berglehrling und nach Beendigung der Lehrzeit als Kohlenhauer bei der Rheinpreußen-AG in Homberg/Ndrhn.

Vom Herbst 1951 bis zum Sommer 1953 nahm ich am 6. Lehrgang für Chemotechniker an der Chemieschule Dr. Grübler in Isny teil und erwarb mir somit die Berechtigung zum Chemiestudium an der Universität zu Tübingen. Nachdem ich ein Semester das Leibniz-Kolleg der Universität besucht hatte, konnte ich mit meinem Fachstudium beginnen. Am 9. November 1956 legte ich die Diplomvorprüfung und am 27. Mai 1959 das Diplomhauptexamen ab. Seit Sommer 1959 war ich mit der Ausführung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt. Zwischendurch war ich vom 1.1.1961 bis zum 1.11.1961 praktisch ganztägig in der Houben-Weyl-Redaktion tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: K.Brodersen, H.Hellmann, H.Hölder, G.Kortüm, W.Kossel, E.Menzel, G.Möllenstedt, Eugen Müller, W.Rüdorff, O.Schindewolf, R.Schönenberg, W.Schweizer, G.Wagner und G.Wittig.